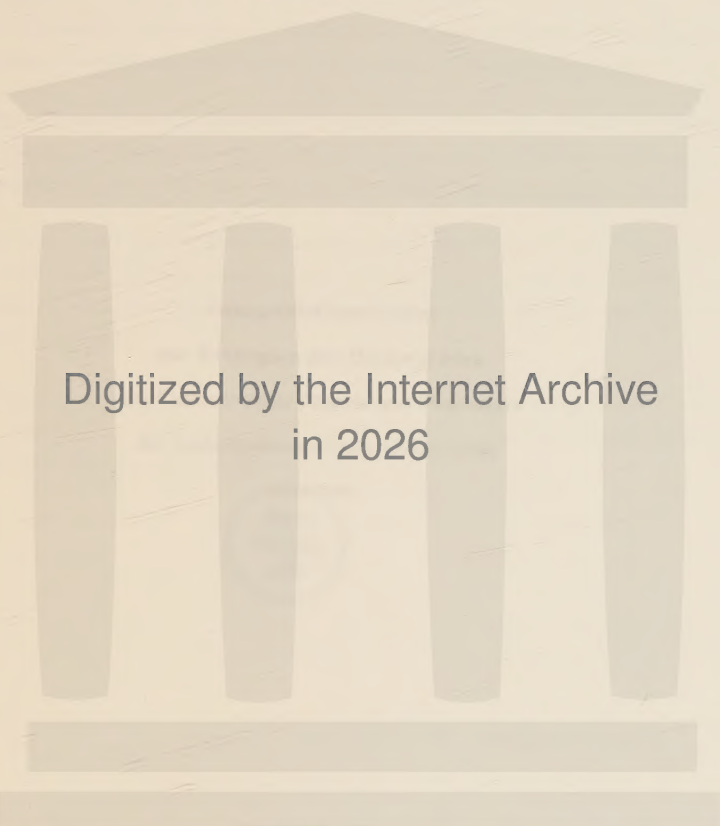


**Synthesen und Reaktionen
elektronenarmer Allene**

Ulrich Wolf

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554611_0056

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Synthesen und Reaktionen
elektronenarmer Allene

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt von
Ulrich Wolf
aus Lüneburg

1978



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. Gernot Boche

Tag der mündlichen Prüfung: **22.05.78**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1973 bis Dezember 1977 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge, die Förderung dieser Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Die kameradschaftliche Atmosphäre und die zahlreichen Diskussionen im Arbeitskreis trugen ebenso zum Gelingen dieser Arbeit bei, wie die fruchtbare Zusammenarbeit mit Fräulein Brigitte Wein, der ich an dieser Stelle besonders danken möchte.

Für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren danke ich den Damen und Herren des mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors, insbesondere Herrn Huber und Herrn Kundu für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Das schnelle Zusammenschreiben dieser Arbeit wurde erst durch die unermüdliche Mithilfe meiner Frau ermöglicht, der ich vor allem für die Anfertigung sämtlicher Formelbilder sehr herzlich danken möchte.



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung	1
B Allgemeiner Teil	5
1. Versuche zur Synthese von Allenen mit vier Akzeptorsubstituenten	5
1.1. Allgemeines	5
1.2. Hydridabspaltung aus Allylanionen	6
1.3. Elektronenarme Allene aus elektronenarmen Ketenen	6
1.3.1. Allgemeines	6
1.3.2. Umsetzung von Bis-ethoxycarbonyl-keten (<u>15</u>) mit Triethylamin	7
1.3.3. Reaktion von <u>15</u> mit Pyridin	7
1.3.4. Reaktion von <u>15</u> mit 4-Dimethylaminopyridin (<u>25</u>)	10
1.3.5. Reaktionen des 1-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-2,2-bis-ethoxy-carbonyl-vinylat (<u>26</u>)	11
1.3.5.1. Thermolyse von <u>26</u>	11
1.3.5.2. Reaktion von <u>26</u> mit Ethoxycarbonyl-methoxycarbonyl-keten (<u>27</u>)	12
1.3.5.3. Reaktion von <u>26</u> mit Tosylisocyanat	13
1.3.6. Freisetzung des Allen-tetracarbonsäure-tetraethylesters (<u>29a</u>) aus <u>16a</u>	14
1.4. Synthese elektronenarmer Allene durch die Wittig-Reaktion	15
1.4.1. Allgemeines	15
1.4.2. Eigene Untersuchungen	17
2. Umsetzungen des Allen-tetracarbonsäure-tetraethylesters (<u>29a</u>)	18
2.1. Reaktionen von <u>29a</u> mit Verbindungen vom Typ H-Y	18
2.1.1. Allgemeines	18
2.1.2. Reaktionen mit Methanol, Pyrrolidin und Chlorwasserstoff	19
2.1.3. Reaktion mit Wasser	20
2.2. Reaktion von <u>29a</u> mit Dimethylsulfoxid	21
2.3. Reaktion von <u>29a</u> mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Natriumhydrid	23
2.4. Reaktion von <u>29a</u> mit Triethylamin	25
2.5. Reaktion von <u>29a</u> mit 1,1-Bis-dimethylamino-ethylen (<u>54</u>)	29
2.6. Cycloadditionsreaktionen von <u>29a</u>	31
2.6.1. Allgemeines	31
2.6.2. (2+2)-Cycloaddition mit Diethylamino-1-propin (<u>58</u>)	31

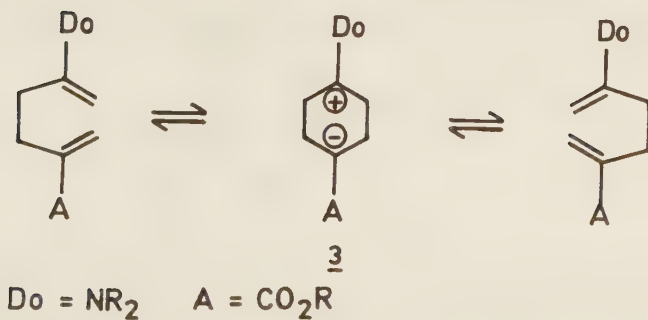
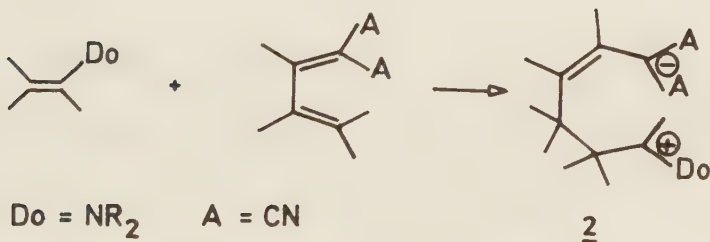
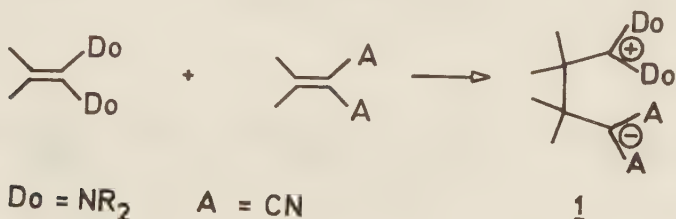
	Seite
2.6.3.	(2+3)-Cycloaddition mit Tropon 32
2.6.4.	(2+4)-Cycloaddition mit Cyclopentadien 34
2.7.	Stabile Dipole aus <u>29a</u> und Nucleophilen 36
2.7.1.	Allgemeines 36
2.7.2.	Reaktion von <u>29</u> mit Phosphinen 37
2.7.3.	Reaktionen von <u>29</u> mit Pyridinderivaten 41
2.7.4.	Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Dipole <u>16</u> 44
2.7.5.	Gleichgewichte zwischen den Dipolen <u>16</u> , dem Allen <u>29a</u> und den Pyridinderivaten Nu 47
2.7.5.1.	Allgemeines 47
2.7.5.2.	Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Basizität der Pyridinderivate 48
2.7.5.3.	Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von sterischen Effekten 48
2.7.5.4.	Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur 49
2.7.5.4.1.	Hoch- und Tieftemperatur- ¹ H-NMR-Spektren von <u>16o</u> 49
2.7.5.4.2.	Hochtemperatur-UV-Spektrum von <u>16o</u> 51
2.7.5.5.	Ermittlung der Gleichgewichtskonstante K für das Gleichgewicht zwischen <u>16o</u> , <u>29a</u> und Acridin 51
2.7.5.6.	Oxidation von <u>16o</u> mit Luftsauerstoff 52
2.7.6.	Herstellung eines stabilen 2,2-Bis-allyl-zwitterions <u>83</u> 53
2.7.7.	Reaktionen von <u>29a</u> mit nucleophilen Carbenen 54
2.7.7.1.	Allgemeines 54
2.7.7.2.	Umsetzung von <u>29a</u> mit Bis-2,2-(1,3-diphenyl-imidazolidin)-yliden ("Wanzlicks Reagenz") (<u>89</u>) 55
2.7.7.3.	Umsetzung von <u>29a</u> mit 3-Methyl-benzthiazolium-perchlorat (<u>91'</u>) 56
2.7.7.4.	Umsetzung von <u>29a</u> mit Bis-diisopropylamino-cyclopropenylum-perchlorat (<u>97'</u>) 58
2.7.7.5.	Ausblick 60
3.	Synthesen und Reaktionen elektronenarmer Allene <u>104</u> , <u>107</u> und <u>112</u> mit drei, zwei oder einem Akzeptorsubstituenten 60
3.1.	Allgemeines 60
3.2.	Herstellung und Reaktionen von 1,2-Butadien-1,1,3-tricarbonsäure-triethylester (<u>104</u>) 61
3.2.1.	Herstellung von <u>104</u> 61
3.2.2.	Reaktion von <u>104</u> mit <u>25</u> 61
3.2.3.	Reaktion von <u>104</u> mit <u>89</u> 63
3.3.	Umsetzungen von 3,3-Diphenyl-propadien-1,1-dicarbonsäureestern (<u>107</u>) 64

	Seite
3.3.1. Umsetzungen von <u>107</u> mit <u>25</u>	64
3.3.2. Umsetzungen von <u>107</u> mit <u>89</u>	65
3.3.3. Ausblick	67
3.4. Synthese und Umsetzungen von 1,1-Diphenyl-1,2-pentadien-3-carbonsäure-ethylester (<u>112</u>)	68
3.4.1. Herstellung von <u>112</u>	68
3.4.2. Umsetzung von <u>112</u> mit <u>25</u>	69
3.4.3. Umsetzung von <u>112</u> mit <u>89</u>	69
4. ¹³ C-NMR-Spektren der elektronenarmen Allene und einiger Allendipole	70
4.1. Allgemeines	70
4.2. ¹³ C-NMR-Spektren der neuen Allene <u>29a</u> , <u>104</u> und <u>112</u>	70
4.3. ¹³ C-NMR-Spektren einiger "Allendipole"	72
5. Ein "elektronenarmes Allen" aus einem donor-akzeptor-substituierten Butatrien	76
5.1. Allgemeines	76
5.2. Synthesen donor-akzeptor-substituierter Butadiene <u>128</u> und <u>130</u>	77
5.3. Oxidation des Butadiens <u>128c</u>	80
5.4. Donor-akzeptor-substituierte Butatriene <u>132</u>	81
5.5. Herstellung des "elektronenarmen Allens" <u>135</u> aus <u>132b</u>	84
C Experimenteller Teil	85
D Zusammenfassung	109
E Literaturübersicht	111

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

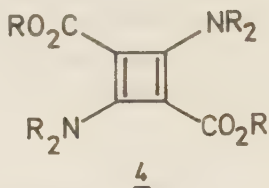
Die stabilisierende Wirkung von Donor- und Akzeptorsubstituenten erlaubt den Nachweis oder die Isolierung dipolarer Zwischenprodukte¹.

Beispiele hierfür sind die bei der (2+2)-Cycloaddition polarer Olefine auftretenden stabilen 1,4-Dipole 1², die bei der Diels-Alder-Reaktion als Zwischenprodukte isolierbaren 1,6-Dipole 2³, sowie die durch Abfangreaktionen nachgewiesenen 1,4-dipolaren Zwischenstufen 3 bei Cope-Umlagerungen⁴.

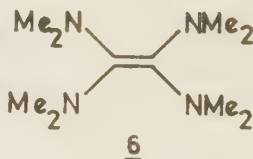
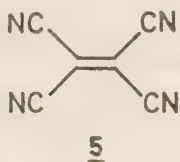


Außer derartigen dipolaren Zwischenprodukten können auch instabile Verbindungen durch Donor-Akzeptor-Substitution stabilisiert werden, wie es am Beispiel des

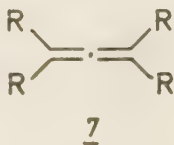
Cyclobutadiens 4 gezeigt werden konnte⁵.



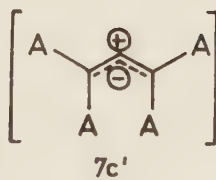
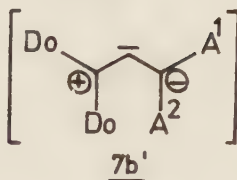
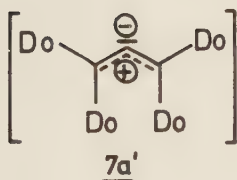
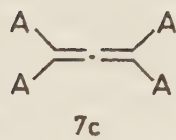
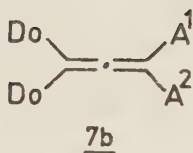
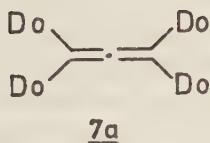
Neben dieser stabilisierenden Wirkung haben Donor- und Akzeptorsubstituenten auch die Fähigkeit, mäßig reaktiven Verbindungen ihren Charakter aufzuprägen und sie dadurch reaktiver zu machen. Die Antipoden der Ethylenchemie, das Tetracyanethylen 5⁶ und das Tetrakis-dimethylaminoethylen 6⁷ mögen dies veranschaulichen.



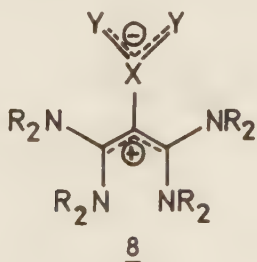
Die zu den Ethylenen homologen Allene 7⁸ sollten durch Donor- oder Akzeptorsubstitution eine ähnlich drastische Reaktivitätssteigerung erfahren wie die Ethylene.



In donorsubstituierten Allenen 7a (Do=OR, NR₂ etc.) hat das C-2 den Charakter eines Carbanions, wie aus der Grenzstruktur 7a' ersichtlich ist. Reaktionen mit Elektrophilen sind daher sehr leicht möglich. In donor-akzeptor-substituierten Allenen 7b prägt das carbenähnliche C-2, wie in 7b' erkennbar, den Charakter des Moleküls. Bei elektrorenarmen Allenen 7c schließlich (A=CN, CO₂R etc.) weist das C-2 Elektronenmangel auf (siehe 7c'), so daß spontane Reaktionen mit Nucleophilen erwartet werden können.



Die erste Synthese sehr elektronenreicher Allene 7a ($\text{Do}=\text{NR}_2$) gelang 1973 Gompper und Lach zusammen mit Viehe und Janousek⁹. Bis dahin waren das Tetramethoxyallene¹⁰ ($\text{Do}=\text{OCH}_3$) und Tetrakis-alkylthioallene¹¹ ($\text{Do}=\text{SR}$) beschrieben worden. Die Reaktionen der elektronenreichen Allene führten zu interessanten neuen Erkenntnissen¹², wobei der Nachweis dipolarer Zwischenstufen bei der Cycloaddition und die Herstellung stabiler Dipole (wie beispielsweise 8) besonders erwähnenswert sind.

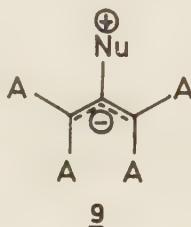


a: X = C Y = S

b: X = S Y = O

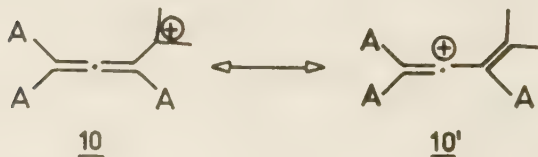
Donor-akzeptor-substituierte Allene 7b sind noch wenig bekannt¹³. Saalfrank gelang die Synthese eines Vertreters dieser Klasse^{14,15} ($\text{Do}=\text{OR}$, $\text{A}^1=\text{COR}$, $\text{A}^2=\text{R}$) und konnte eine carbenähnliche Reaktion dieses Allens nachweisen¹⁶. Allene vom Typ 7b mit $\text{Do}=\text{NR}_2$ und $\text{A}^1, \text{A}^2=\text{CN}$ oder CO_2R sind noch nicht beschrieben worden.

Für elektronenarme Allene 7c mit vier Akzeptorsubstituenten gab es bisher noch kein Beispiel. In der Literatur werden Allene mit maximal zwei Akzeptoren ($A=CN, CO_2R$) beschrieben¹⁷⁻³⁰ (siehe auch S. 5). Hier sollte nun die vorliegende Arbeit einsetzen. Die Aufgabe bestand zunächst in der Synthese elektronenarmer Allene 7c mit vier Akzeptorsubstituenten. Weiterhin sollten Reaktionen dieser Allene untersucht werden, wobei besonders zu prüfen war, ob – in Analogie zu 8 – aus 7c mit neutralen Nucleophilen Nu stabile Dipole vom Typ 9 hergestellt werden können.



Hierbei würde dann das eingangs erwähnte Prinzip der Dipol-Stabilisierung durch Donor- und Akzeptorsubstituenten Anwendung finden.

Da ein positives Ladungszentrum ein sehr starker Elektronenakzeptor ist, sollte ausserdem versucht werden ein Allen vom Typ 10 zu synthetisieren, das – wie aus der mesomeren Grenzstruktur 10' ersichtlich ist – am C-2 an Elektronen besonders verarmt ist.



B. ALLGEMEINER TEIL

1. Versuche zur Synthese von Allenen mit vier Akzeptorsubstituenten

1.1. Allgemeines

Bisher sind Allene 11 mit maximal zwei elektronenanziehenden Substituenten ($R=CN$, CO_2R) in der Literatur beschrieben worden. In der Tabelle 1 sind einige dieser Verbindungen zusammengestellt.

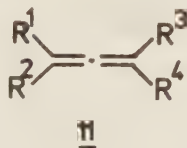


Tabelle 1 Zusammenstellung einiger Allene 11 mit einem oder zwei Akzeptoren

<u>11</u>	R^1	R^2	R^3	R^4	Lit.
a	H	H	H	CN	22,23
b	H	H	Me	COMe	24
c	H	H	H	CO_2Me	25
d	Me	Me	H	CO_2Me	26
e	Me	H	Me	CO_2Et	27
f	Me	CO_2Et	Me	$CONEt_2$	28
g	H	CO_2Et	H	CO_2Et	17,29,30
h	Ph	Ph	CO_2Et	CO_2Et	12
i	Me	Me	CN	CN	18
k	Me_3C	CN	Me_3C	CN	19
l	CF_3	CF_3	CO_2Me	CO_2Me	20
m	$ \begin{array}{c} Ph \quad Ph \quad Ph \quad Ph \\ \quad \quad \quad \\ -C=C-C=C- \end{array} $		CO_2Me	CO_2Me	21

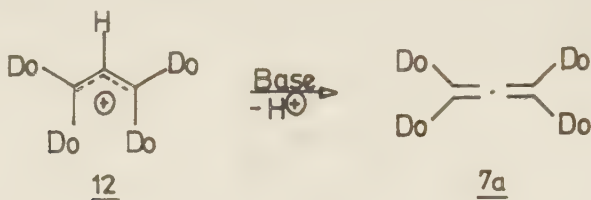
(Das von Gompper und Lach beschriebene 1.1-Dicyan-3.3-dimethylallen 11i wurde nicht in Substanz isoliert).

Bei einem Allen mit vier Akzeptorsubstituenten dürfte das C-2 sehr stark elektrophile Eigenschaften besitzen. Es mußte daher nach einer Synthese gesucht werden, bei der keinerlei Nucleophile als Ausgangs- oder Endprodukte auftreten, die mit dem entstandenen Allen reagieren können.

Im folgenden sollen drei Syntheserversuche beschrieben werden, von denen letztlich zwei erfolgreich verliefen.

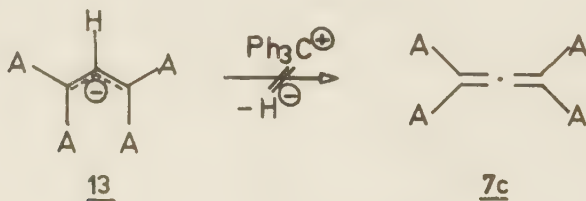
1.2. Hydridabspaltung aus Allylanionen

Die Synthese elektronenreicher Allene 7a gelingt durch Deprotonierung donorsubstituierter Allylkationen 12 mit Hilfe starker Basen^{9,12,31} (Do=NR₂, OR etc.).



In Analogie dazu sollte es möglich sein, elektronenarme Allene 7c durch Hydridabspaltung aus akzeptorsubstituierten Allylanionen 13 herzustellen.

Bei den eigenen Versuchen wurde 13 (A=CN, CO₂R)^{32,33} mit Tritylperchlorat umgesetzt. Als Lösungsmittel dienten Methylenchlorid, Acetonitril und Xylol. Die Reaktio-

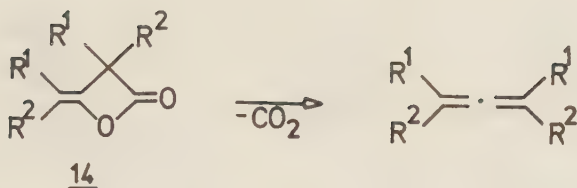


nen wurden sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei den jeweiligen Siedetemperaturen der drei Lösungsmittel durchgeführt. Eine Allenbildung konnte in keinem Fall beobachtet werden.

1.3. Elektronenarme Allene aus elektronenarmen Ketenen

1.3.1. Allgemeines

Eine Allensynthese, bei der keine "schädlichen" Nucleophile als Ausgangs- oder Endprodukte auftreten, ist die Kohlendioxidabspaltung aus β -Lactonen 14³⁴. β -Lactone lassen sich allgemein durch Dimerisation von Ketoketenen in Gegenwart von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen herstellen³⁵. Die Abspaltung von Kohlendioxid aus 14 gelingt für R¹, R²- Alkyl beispielsweise durch Erhitzen auf 150–650°C³⁴. Moore und Duncan¹⁹ berichteten 1973 über die durch Triethylamin katalysierte Abspaltung von



Kohlendioxid aus dem Dimeren des tert.-Butyl-cyanoketens ($R^1 = tBu$, $R^2 = CN$). Sie erhielten dabei das 1,3-Di-tert.-butyl-1,3-dicyanallen 11k (siehe Tabelle 1, S.5) in guten Ausbeuten (auf den Mechanismus dieser Reaktion soll später eingegangen werden). Auch die durch Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) bei 90°C herbeigeführte Kohlendioxid-Abspaltung aus dem Dimeren bzw. Trimeren des Diphenylketens zum Tetraphenylallen, über die japanische Autoren 1975 berichteten³⁶, soll hier erwähnt werden.

Zur Herstellung eines Allens mit vier Akzeptorsubstituenten nach dem eben beschriebenen Verfahren wurde zunächst ein Keten mit zwei elektronenanziehenden Resten benötigt. Hier bot sich das schon 1916 von Staudinger beschriebene³⁷, seither aber nicht weiter untersuchte Bis-ethoxycarbonyl-keten (15) an.

1.3.2. Umsetzung von Bis-ethoxycarbonyl-keten (15) mit Triethylamin

Die Umsetzung von 15 mit katalytischen Mengen an Triethylamin in Benzol bei verschiedenen Temperaturen erbrachte nicht die gewünschte Bildung des Allens. Neben geringen Mengen eines nicht auftrennbaren Produktgemisches, das nach Aussage des IR-Spektrums kein Allen enthielt, konnte 15 zum großen Teil wieder isoliert werden.

1.3.3. Reaktion von 15 mit Pyridin

Nach Zugabe von Pyridin zu 15 in wasserfreiem Benzol trat sofort eine leichte Gelbfärbung der Lösung auf. Nach 48stündigem Erhitzen unter Rückfluß hatte sich das Reaktionsgemisch tiefrot gefärbt. Bei der Aufarbeitung wurden weinrote Nadeln einer Verbindung erhalten, bei der es sich aufgrund der analytischen und spektralen Daten um den Dipol 16a handelt (physikalische Daten siehe Tabelle 2, S.8). Die Struktur wurde durch eine unabhängige Synthese gesichert (siehe Kapitel 2.7.3.).

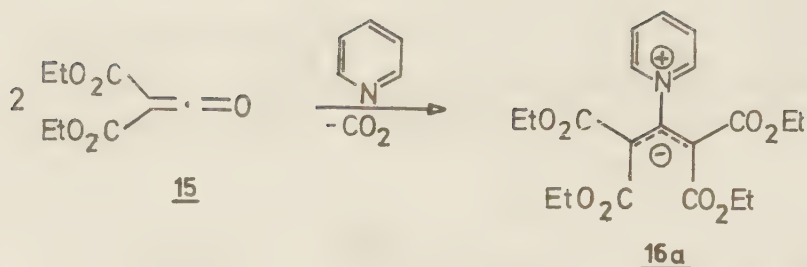


Tabelle 2 Physikalische Daten von 16a

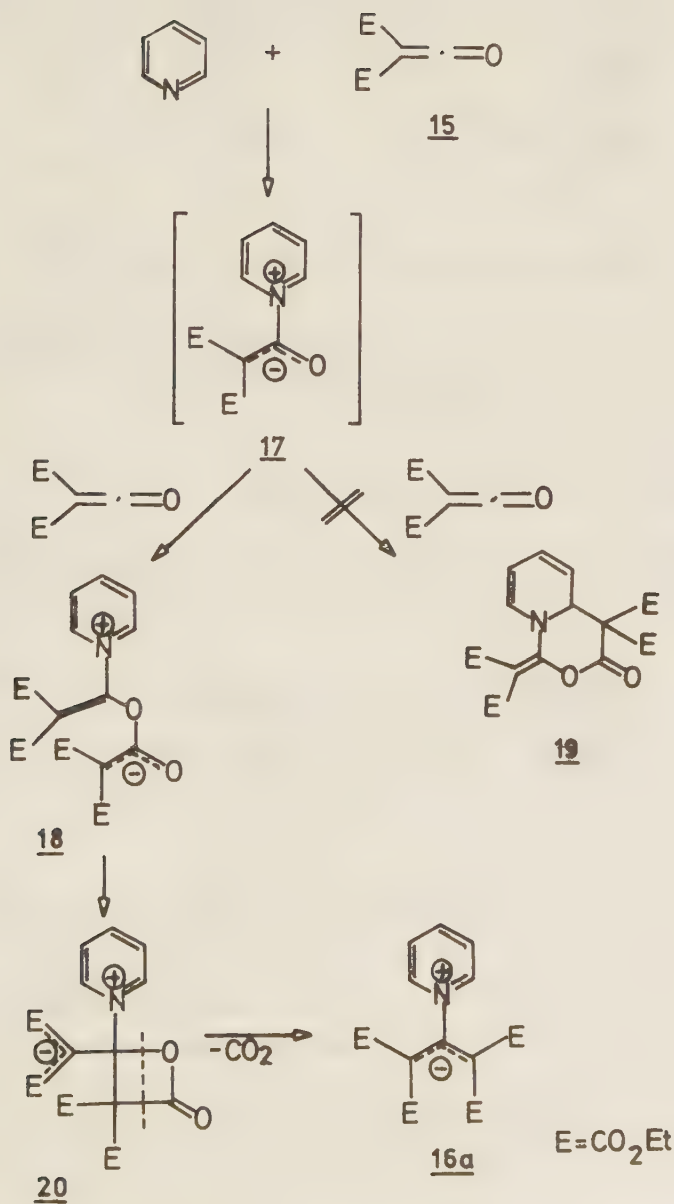
Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
128- 129	1.10 t 12 H 3.90 q 8 H 7.78 m 2 H 8.30 d 1 H 8.53 d 2 H	1728 1660 1622 1575 1535	365 2.7 475 1.9

Die auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheinende Bildung von 16a läßt sich folgendermaßen erklären (siehe Schema 1, S.9): Das Keten 15 reagiert zunächst mit Pyridin unter Bildung des Zwitterions 17. Weiteres Keten greift dann am Sauerstoff des Enolatsystems von 17 an, wobei ein neues Zwitterion 18 entsteht. Dieses cyclisiert zum β-Lacton 20, und daraus entsteht unter Kohlendioxidabspaltung der stabile Dipol 16a. Die aus der Literatur (s.u.) von anderen Ketenen bekannte Bildung eines 1,3-Oxazinonderivates 19 wird nicht beobachtet.

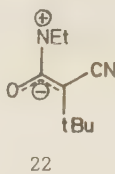
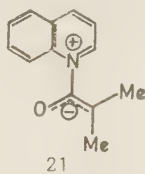
Reaktionen von Ketenen mit Pyridinderivaten sind schon lange bekannt. Staudinger hatte bei der Umsetzung von Ketoketenen mit Pyridinen 2:1-Addukte, die sogenannten "Ketenbasen" erhalten^{38,39}. Aus neueren Untersuchungen geht hervor, daß es sich bei diesen Addukten um 1,3-Oxazinone (analog zu 19) handelt.

Procter und Taylor⁴⁰ schlagen als erste Zwischenstufe bei der 1,3-Oxazinonbildung aus Chinolin und Dimethylketen den Dipol 21 vor (siehe S. 10). Ein solches Zwitterion 22 steht auch am Anfang des Reaktionsweges, den Moore und Duncan¹⁹ für die schon oben erwähnte Allensynthese aus tert.-Butyl-cyanoketen unter Triethylamin-katalyse vorschlagen. Die Autoren lassen im nächsten Reaktionsschritt jedoch (im Gegensatz zu dem im Schema 1 formulierten Mechanismus) das zweite Ketenmolekül

Schema 1



am C-Atom des Enolatsystems von 22 angreifen. Dieser Angriff erscheint aber wegen der großen sterischen Hinderung durch die tert.-Butylgruppe unwahrscheinlich. Auch

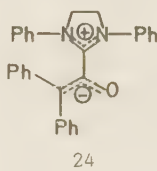
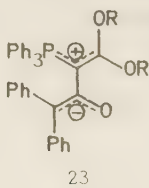


die weiteren Reaktionsschritte lassen sich – ausgehend von einem O-Angriff – zwangloser formulieren.

Bei allen oben diskutierten Reaktionen von Ketenen mit Nucleophilen sind Zwitterionen die Primärprodukte. Es war deshalb von Interesse, solche Dipole (wie z.B. 17) zu isolieren oder direkt nachzuweisen.

1.3.4. Reaktion von 15 mit 4-Dimethylaminopyridin (25)

Stabile Dipole aus Ketenen und Nucleophilen wurden bisher nur selten beschrieben.¹ Bestmann und Saalfrank erhielten bei der Umsetzung von Bis-alkoxy-vinylidenphosphoraren mit Diphenylketen Addukte vom Typ 23.⁴¹ Bei der Reaktion eines nucleophi-



len Carbens mit Diphenylketen isolierte Regitz den Dipol 24.⁴²

Bei der Umsetzung von Bis-ethoxycarbonyl-keten (15) mit einem Äquivalent Pyridin in Ether wurde kein stabiles Addukt isoliert. Erst die Umsetzung von 15 mit dem wesentlich nucleophileren 4-Dimethylaminopyridin (25)⁴³ führte zum Erfolg: Beim Zusammengeben der in wasserfreiem Ether gelösten Ausgangsverbindungen fiel der Dipol 26 als nahezu farbloser Niederschlag sofort aus (physikalische Daten siehe Tabelle 3, S. 11).

26 ist an der Luft stabil und im Kühlschrank bei -20°C monatelang unzersetzt haltbar. Die Schwerlöslichkeit von 26 in Ether ist ein erster Hinweis auf die dipolare Struktur, die durch die weiteren Reaktionen (s.u.) und vor allem durch das ^1H -NMR-Spek-

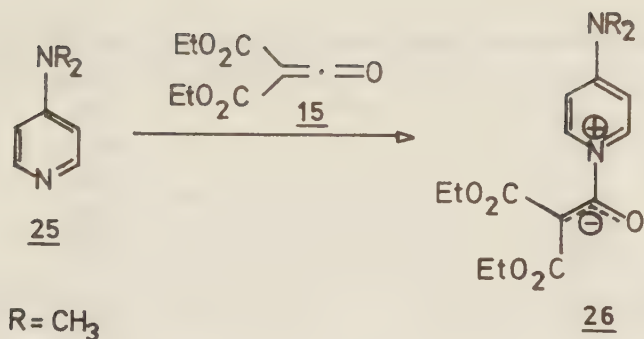


Tabelle 3 Physikalische Daten von 26

Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
109– 111 (Zers.)	1.20 t 6 H 3.26 s 6 H 4.10 q 4 H 6.68 d 2 H 8.18 d 2 H	1600 1445	260 4.2

trum belegt wird: Das Signal für die Protonen der Dimethylaminogruppe ist in 26 aufgrund der positiven Ladung gegenüber dem der Ausgangsverbindung 25 um 0.3 δ zu tieferem Feld verschoben; die Signale der Methyl- und Methylenprotonen des Enolatsystems von 26 sind gegenüber den entsprechenden Protonensignalen von 15 um 0.1 bzw. 0.2 δ nach höherem Feld verschoben.

1.3.5. Reaktionen des 1-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-2,2-bis-ethoxycarbonyl-vinylat (26)

1.3.5.1. Thermolyse von 26

Beim Erwärmen des Dipols 26 in Benzol auf 80°C trat innerhalb einer Stunde keine erkennbare Reaktion ein. Erst in siedendem Xylol wurde eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet. Nach dem Abkühlen der Lösung kristallisierten feine gelbe Nadeln aus. Aufgrund der spektralen Daten (siehe Tabelle 4, S. 12) und der Elementaranalyse

lyse kann es sich bei dieser Verbindung nur um den Dipol 16b handeln. (Die Struktur wurde durch unabhängige Synthese gesichert, siehe Kapitel 2.7.3.).

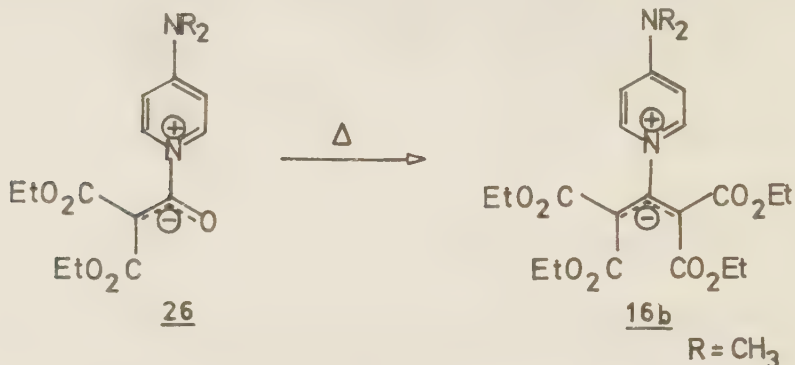


Tabelle 4 Physikalische Daten von 16b

Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
187– 188	1.17 t 12 H 3.25 s 6 H 4.05 q 8 H 6.68 d 2 H 8.03 d 2 H	1720 1690 1675 1630	305 4.5 413 4.0

Der Mechanismus dieser Reaktion wird verständlich wenn man davon ausgeht, daß 26 bei höherer Temperatur zum Teil wieder in 15 und 25 zerfällt. 15 reagiert dann mit noch unzersetztem 26 wie unter 1.3.3. beschrieben weiter. Dieser Vorschlag wird durch einen weiteren Versuch gestützt (s.u.).

1.3.5.2. Reaktion von 26 mit Ethoxycarbonyl-methoxycarbonyl-keten (27)

Der Dipol 26 wurde mit dem neu synthetisierten Ethoxycarbonyl-methoxycarbonyl-keten (27) (physikalische Daten siehe Tabelle 5, S. 13) umgesetzt. Ein Keten mit zum Dipol 26 unterschiedlichen Estergruppen wurde gewählt um sicherzugehen, daß das reagierende Keten nicht aus 26 stammt. Jetzt war bereits bei Raumtemperatur eine Gasentwicklung zu beobachten. Bei der Temperatur des siedenden Benzols entwickelte

sich lebhaft Kohlendioxid. Der Dipol 16c ließ sich anschließend in Form feiner gelber Nadeln isolieren (physikalische Daten siehe Tabelle 5).

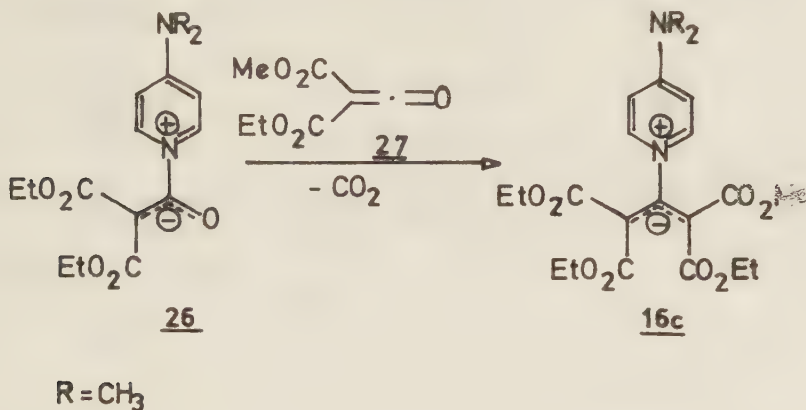


Tabelle 5 Physikalische Daten von 27 und 16c

Verb.	Sdp. (°C/ Torr)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (Film) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
<u>27</u>	100- 102 10 ⁻²	1.30 t 3 H 3.85 s 3 H 4.30 q 2 H	2160 1755	-
<u>16c</u>	Schmp. 183- 185	1.16 t 9 H 3.28 s 6 H 3.60 s 3 H 4.05 q 6 H 6.71 d 2 H 8.06 d 2 H	(KBr) 1680 1640 1565	306 4.5 413 4.0

1.3.5.3. Reaktion von 26 mit Tosylisocyanat

Die im Zusammenhang mit der Bildung des "Allendipols" 16b gemachte Beobachtung, daß 26 bei erhöhter Temperatur zum Teil wieder in die Edukte zerfällt, konnte durch ein weiteres Experiment bestätigt werden: Bei der Umsetzung von 26 mit p-Toluolsulfonylisocyanat in wasserfreiem Benzol bei 80°C wurde das Keten innerhalb kurzer

Zeit durch das Isocyanat völlig verdrängt, und es entstand in fast quantitativer Ausbeute der Dipol 28 (physikalische Daten siehe Tabelle 6).

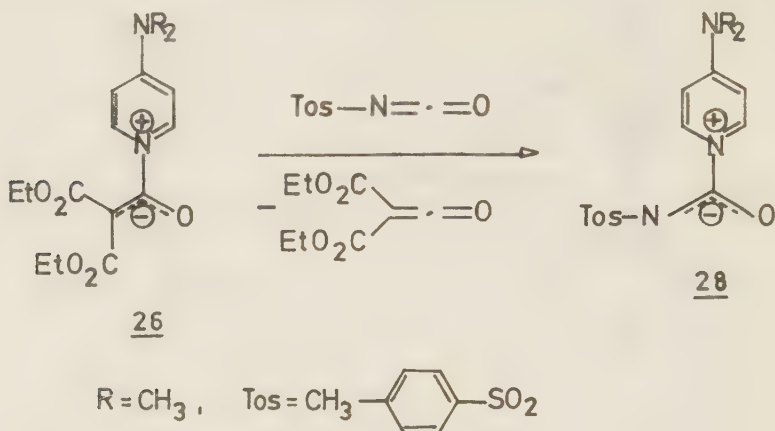


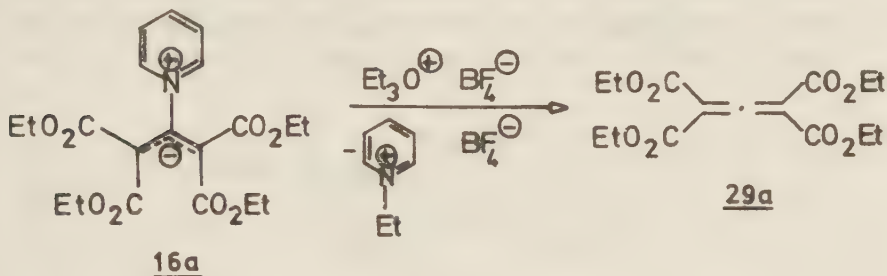
Tabelle 6 Physikalische Daten von 28

Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CH_3CN) λ_{max} (nm, lg ϵ)
220	2.38 s 3 H 3.25 s 6 H 6.68 d 2 H 7.30 d 2 H 7.93 d 2 H 9.00 d 2 H	1700 1645 1570	302 4.3

1.3.6. Freisetzung des Allen-tetracarbonsäure-tetraethylesters (29a) aus 16a

Bei dem Versuch, elektronenarme Allene aus dem Keten 15 herzustellen, waren aufgrund der hohen Elektrophilie der Allene sofort die "Allendipole" 16 entstanden (siehe S. 7). Bei den Reaktionen des "Ketendipols" 26 hatte sich gezeigt, daß das Keten 15 durch geeignete Bedingungen (thermisch oder durch Umsetzung mit einem noch stärkeren Elektrophil) wieder freigesetzt werden kann. In Analogie dazu sollte es gelingen, aus den Dipolen 16 das Allen abzuspalten. Das dabei freiwerdende Pyridin müßte durch ein geeignetes Elektrophil abgefangen werden. Hier bot sich die Um-

setzung mit Triethyloxonium-tetrafluorborat an. Die Einwirkung dieser Verbindung auf den Dipol 16b erbrachte nicht das gewünschte Resultat. Erst bei der Umsetzung mit 16a trat die erhoffte Dipolspaltung ein, und es entstand neben dem Ethyl-pyridinium-tetrafluorborat das Allen 29a in einer Ausbeute von 56 %.



Da diese Allensynthese insgesamt etwas umständlich ist und (die Dipolbildung mitgerechnet) nur schlechte Ausbeuten liefert, wurde sie zugunsten der im nächsten Abschnitt behandelten Herstellung nicht weiter verfolgt. Die physikalischen Daten von 29a sind daher im nächsten Kapitel gemeinsam mit denen der anderen Allene aufgeführt.

1.4. Synthese elektronenarmer Allene durch die Wittig-Reaktion

1.4.1. Allgemeines

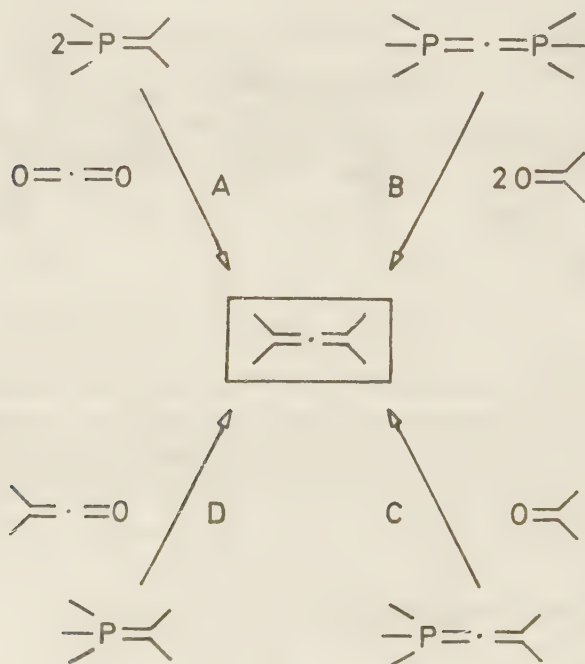
Eine weitere Möglichkeit Allene zu synthetisieren bietet die Wittig-Reaktion. Sie sollte für die Herstellung elektronenarmer Allene besonders günstig sein, da als weiteres Reaktionsprodukt nur das wenig reaktive Triphenylphosphinoxid auftritt. Für die Synthese von Allenen nach dem Wittig-Verfahren gibt es prinzipiell vier verschiedene Wege (siehe Schema 2, S. 16):

Bestmann⁴⁴ erhielt bei der Umsetzung von Kohlendioxid mit Phosphoryliden alkyl-substituierte Allene in mäßigen Ausbeuten (Weg A).

Gilman und Tomasi⁴⁵ konnten aus Hexaphenylcarbodiphosphoran und Benzophenon in 54 % Ausbeute Tetraphenylallen herstellen (Weg B). Ein Vinyliden-phosphoran als Zwischenstufe muß dabei in Betracht gezogen werden.

Saalfrank^{14,46} erhielt donor-akzeptor-substituierte Allene bei der Umsetzung eines Bis-ethoxy-vinyliden-phosphorans mit 1,2-Diketonen (Weg C).

Schema 2



Der älteste Zugang zu Allenen über die Wittig-Reaktion ist die Umsetzung von Phosphoryliden mit Ketenen (Weg D). Nachdem Lüscher⁴⁷ 1922 über die Synthese von Tetraphenylallen aus Diphenylketen und Diphenyl-methylen-phosphoran berichtet hatte, wurde diese Reaktion mehrfach zur Herstellung von Allenen genutzt⁴⁸⁻⁵². Lach erhielt sogar aus den wenig reaktiven Bis-alkoxycarbonyl-methylen-phosphoranen bei der Umsetzung mit Diphenylketen die 1,1-Bis-alkoxycarbonyl-3,3-diphenyl-allene¹². Besonders das zuletzt erwähnte Ergebnis ermutigte dazu, das schon im vorigen Abschnitt erwähnte Bis-ethoxycarbonyl-keten (15) mit einem geeigneten Phosphorylid reagieren zu lassen.

1.4.2. Eigene Untersuchungen

Die Umsetzungen der Bis-alkoxycarbonyl-ketene mit Bis-alkoxycarbonyl-methylenphosphoranen erfolgte in siedendem Benzol. Die Reaktionen wurden durch das Verschwinden der Ketenbande im IR-Spektrum verfolgt. Die optimale Reaktionsdauer war fünf Stunden. Die neuen Allene 29 (physikalische Daten siehe Tabelle 7) ließen sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen. Die Ausbeuten lagen durchweg über 60 %.

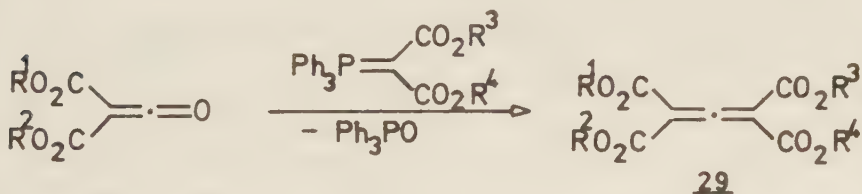


Tabelle 7 Physikalische Daten der Allene 29

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Sdp. (°C/Torr)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)
<u>29a</u>	Et	Et	Et	Et	148- 150 10 ⁻²	1.32 t 12 H 4.32 q 8 H	1950 1740
<u>29b</u>	Et	Et	Me	Me	118- 120 10 ⁻²	1.32 t 6 H 3.85 s 6 H 4.32 q 4 H	1950 1740
<u>29c</u>	Me	Et	Et	Et	142- 143 10 ⁻²	1.31 t 9 H 3.85 s 3 H 4.32 q 6 H	1950 1740

29b und 29c sind blaßgelbe Öle, 29a kristallisiert in zentimeterlangen Nadeln die bei 31°C schmelzen. Die Allenbande im IR-Spektrum bei 1950 cm⁻¹ ist charakteristisch.

2. Umsetzungen des Allen-tetracarbonsäure-tetraethylesters (29a)

2.1. Reaktionen von 29a mit Verbindungen vom Typ H-Y

2.1.1. Allgemeines

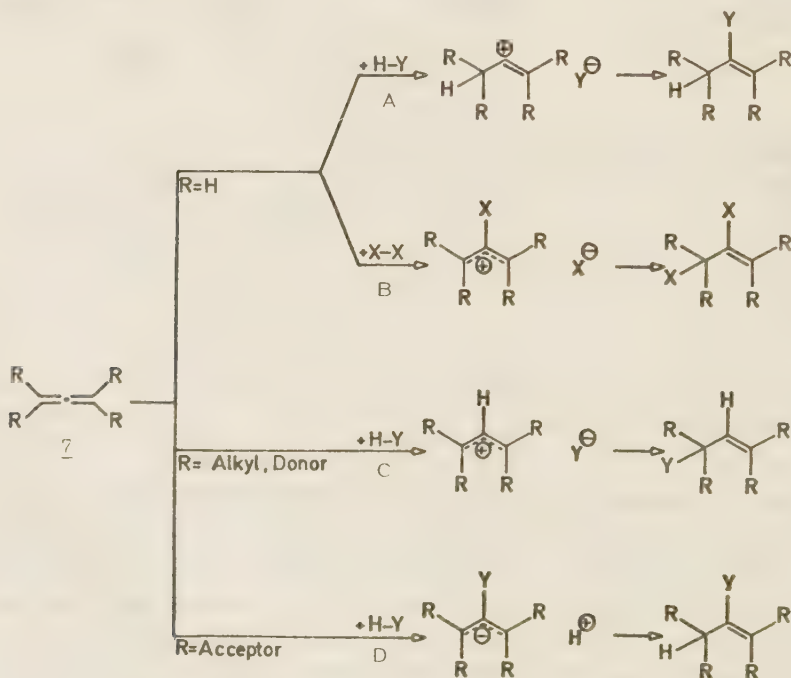
Bei Umsetzungen von Allenen mit Verbindungen vom Typ H-Y, die über ein elektrophiles und ein nucleophiles Zentrum verfügen, stellen sich hauptsächlich zwei Fragen:

a) Erfolgt zuerst ein elektrophiler oder ein nucleophiler Angriff ?

b) Erfolgt dieser Angriff am C-1 oder am C-2 ?

Auf diese Fragen geben die Substituenten R am Allen ? Auskunft (Schema 3).

Schema 3

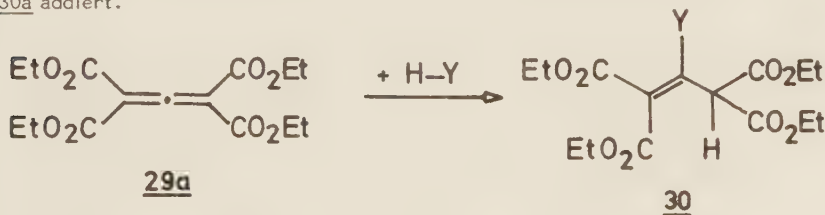


Unsubstituierte oder mit einem Alkylrest substituierte Allene werden bei Umsetzungen mit Verbindungen vom Typ H-Y ($Y=OR, NR_2$ etc.) bevorzugt elektrophil angegriffen, wobei der Angriff des Elektrophils – in diesem Fall des Protons – meist am C-1 er-

folgt⁵³ (Weg A). Der Angriff des Elektrophils kann bei unsubstituierten Allenen auch am C-2 erfolgen, wie es beispielsweise bei der Halogenierung der Fall ist⁵⁴ (Weg B, X=Halogen). Alkyl- und mit starken Donorresten substituierte Allene werden am C-2 unter Bildung eines Allylkations protoniert^{12,53} (Weg C). Ein nucleophiler Angriff am C-2 wird erst dann beobachtet, wenn das Allen mit elektronenanziehenden Resten (R=CN, CO₂R etc.) ausgestattet ist⁵⁵ (Weg D).

2.1.2. Reaktionen mit Methanol, Pyrrolidin und Chlorwasserstoff

Je mehr Akzeptorreste sich am Allen befinden, desto leichter erfolgt offenbar der Angriff eines Nucleophils. Wie Winterfeldt und Nelke fanden⁵⁶, erfordert die Umsetzung des Allendicarbonsäureesters ("Glutininester") mit Alkoholen noch eine Temperatur von 180°C und eine Reaktionsdauer von 15 Stunden. Bei unseren Untersuchungen mit dem Allentetracarbonsäureester 29a wurde Methanol bei Raumtemperatur sofort zum Enolether 30a addiert.



<u>30</u>	a	b	c
Y	OCH ₃		Cl

Auch mit Aminen erfolgte bei Raumtemperatur spontane Reaktion zu Enaminen. Als Beispiel sei die Umsetzung mit Pyrrolidin zu 30b aufgeführt. Die Addition von Chlorwasserstoff verlief ebenfalls glatt. Lediglich die Reinigung des entstandenen Propens 30c durch Destillation bereitete Schwierigkeiten, da bei der hohen Temperatur Chlorwasserstoff zum Teil wieder abgespalten wurde.

Die Propene 30 sind blaßgelbe bis gelbe Öle (physikalische Daten siehe Tabelle 8 auf der nächsten Seite).

Tabelle 8 Physikalische Daten der Propene 30

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (Film) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
<u>30a</u>	1.28 t 12 H 1.31 t 3 H 3.90 s 8 H 4.26 q 8 H 4.30 q 1 H 5.45 s 1 H	1735 1610	-
<u>30b</u>	1.28 t 12 H 1.31 t 4 H 1.91 m 4 H 3.36 m 8 H 4.20 q 8 H 4.31 q 1 H 5.85 s 1 H	1735 1665 1540	306 4.2
<u>30c</u>	1.33 t 12 H 1.36 t 8 H 4.28 q 8 H 5.86 s 1 H	1740 1620	-

Die Lage der Allylprotonensignale der Propene 30 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist mit 5.45, 5.85 und 5.86 δ recht ähnlich und entspricht den Erwartungen.

2.1.3. Reaktion mit Wasser

Während die bisher beschriebenen Umsetzungen des Allens 29a mit Verbindungen vom Typ H-Y schon bei Raumtemperatur spontan verliefen, ließ sich bei der Einwirkung von Wasser auf 29a erst nach 30 Minuten Reaktionsdauer kein Allen mehr nachweisen. Der nach Kugelrohrdestillation in 84 % Ausbeute als blaßgelbes Öl vorliegende Acetontetracarbonsäureester 31' (physikalische Daten siehe Tabelle 9) steht mit seinem Enol 31 im Gleichgewicht. Wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 31 (aufgenommen in Deuteriochloroform bei 25°C und einer Konzentration von 0.58 mmol/ml) zeigt, liegt die Ketoform zu etwa 20 %, die Enolform zu etwa 80 % vor.

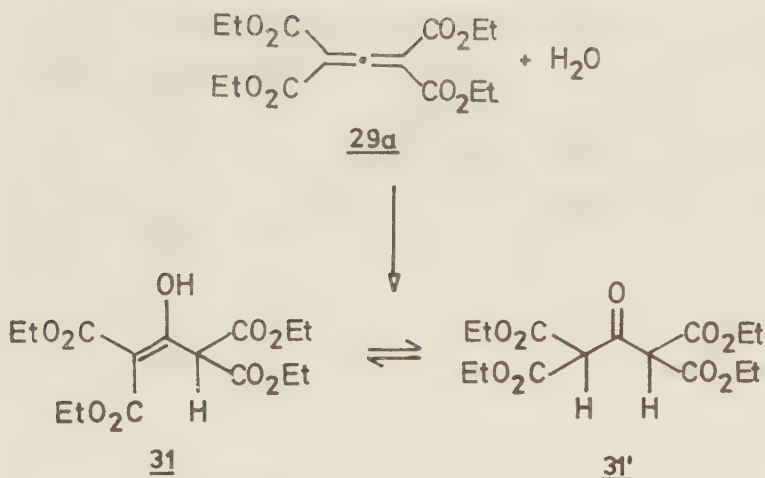


Tabelle 9 Physikalische Daten von 31 (31')

Sdp. (°C/Torr)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
175- 180	1.28 t 12 H	1735	256 3.9
10 ⁻²	1.35 t		303 2.7
	4.27 q 8 H		
	4.30 q		
	(4.91 s)		
	5.00 s 2 H		
	14.36 s		

2.2. Reaktion von 29a mit Dimethylsulfoxid

Bei Umsetzungen von 29a wurde versuchsweise auch Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel eingesetzt. Es stellte sich dabei heraus, daß eine Reaktion eintrat bei der Dimethylsulfid abgespalten wurde. Genauere Untersuchungen ergaben, daß bei dieser Reaktion das Epoxid 34 in 63 % Ausbeute gebildet wurde (physikalische Daten von 34 siehe Tabelle 10, S. 22).

Den Mechanismus dieser Reaktion kann man sich so vorstellen, daß durch den nucleophilen Angriff des DMSO über den Sauerstoff zunächst die dipolare Zwischenstufe 32

gebildet wird, aus der dann unter Dimethylsulfidabspaltung 34 entsteht.

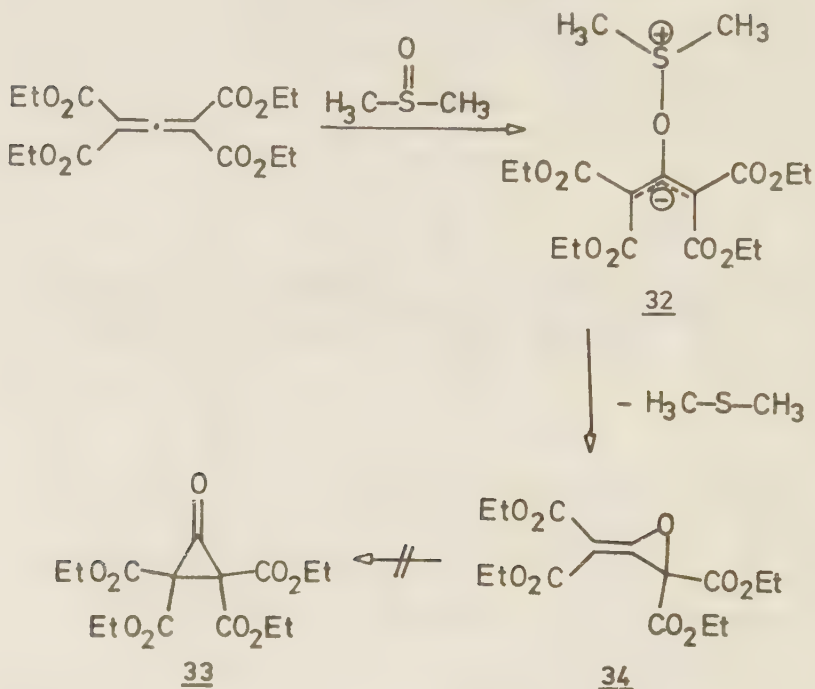


Tabelle 10 Physikalische Daten von 34

Sdp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (Film) (cm^{-1})
Öl	1.26 t 1.28 t 12 H 1.40 t 4.30 q 8 H 4.36 a	1740 1650 1600

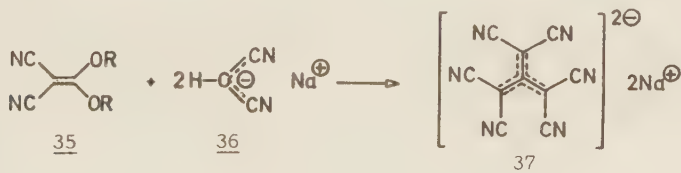
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 34 erscheinen für die Methylprotonen der Estergruppen drei verschiedene Triplets, so daß ausgeschlossen werden kann, daß es sich bei dem isolierten Produkt um das isomere Cyclopropanon 33 handelt. Auch das Fehlen einer IR-Bande bei 1820 cm^{-1} , die für Cyclopropanone gefordert wird⁵⁷, spricht für 34.

Wolfe und seine Mitarbeiter berichteten 1971 über die durch n-Bromsuccinimid indu-

zierte Oxidation von Acetylenen mit DMSO zu 1,2-Diketonen⁵⁸. Es finden sich in der Literatur jedoch keinerlei Hinweise^{59,60} auf Epoxidationen von Olefinen mit DMSO. Die hier gefundene Reaktion schien somit für die Epoxidation elektronenarmer Olefine von generellem Interesse zu sein. Wir setzten daher Tetracyanethylen unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Bildung von 34 mit DMSO um. Hier wurde jedoch keine Epoxidation zum Tetracyanethylenoxid⁶¹ beobachtet. Dieser Befund unterstreicht die Bedeutung der Ladungsstabilisierung im Allylanionteil von 32. Die Synthese von Allenepoxiden war lange Zeit vergeblich versucht worden. Erst 1968 gelang es Camp und Green, das 1,3-Di-tert.-butylallen mit m-Chlorperbenzoesäure in das zugehörige Epoxid zu überführen⁶². Die von den Autoren beobachtete Isomerisierung dieser Verbindung bei höherer Temperatur zum Cyclopropanonderivat trat beim Erhitzen von 34 (Bildung von 33) nicht auf.

2.3. Reaktion von 29a mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Natriumhydrid

Im Jahre 1958 berichteten Middleton und Mitarbeiter über die Synthese eines Y-förmigen Dianions, des 2-Dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropan-dinatriumsalzes 37⁶³. Diese Verbindung läßt sich durch Umsetzung von 35 mit Natrium-malodinitril (36) herstellen.



Der neue Allentetracarbonsäureester 29a bot nun die Möglichkeit, das "Esteranaloge" dieser Cyanverbindung auf einfachem Wege zu synthetisieren. (Der Grundkörper, das Dilithium-trimethylenmethan war 1973 von Klein und Medlik hergestellt worden⁶⁴).

Bei der Umsetzung von 29a mit Malonsäurediethylester und zwei Äquivalenten Natriumhydrid in wasserfreiem Tetrahydrofuran entstand zunächst eine gelbe Lösung, aus der nach Zugabe von wenig Pentan das Dinatriumsalz 39 in Form leuchtend gelber Nadeln auskristallisierte (physikalische Daten siehe Tabelle 11, S. 24).

39 kann mit 2n Salzsäure leicht zur zweibasigen Säure 38 protoniert werden (physikalische Daten siehe Tabelle 11, S. 24).

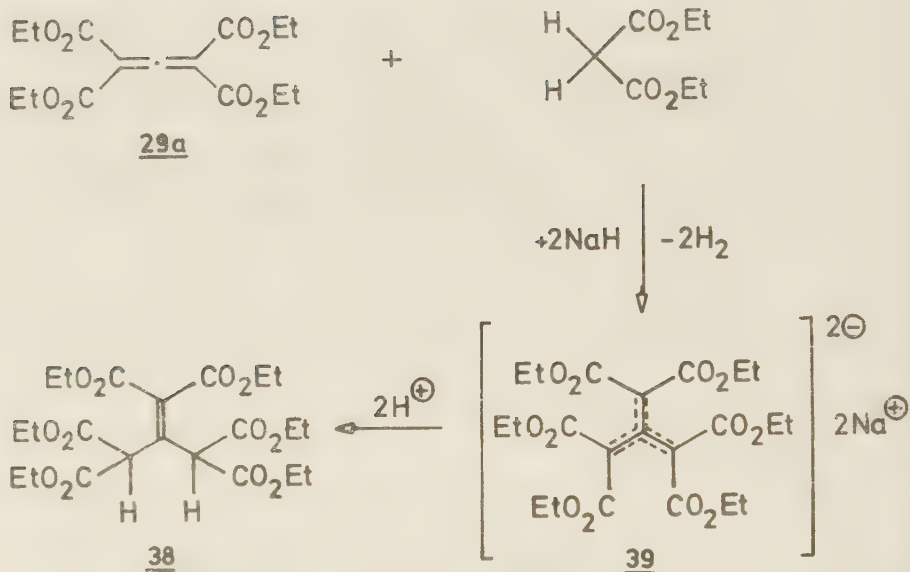


Tabelle 11 Physikalische Daten von 38 und 39

Vert.	Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (Film) (cm^{-1})	UV (H_2O) λ_{max} (nm, lg ϵ)
<u>38</u>	Öl	1.30 t 18 H 4.25 q 12 H 4.30 q 4.90 s 2 H	1735	-
<u>39</u>	235	($\text{D}_6\text{-DMSO}$) 1.03 t 18 H 3.80 q 12 H	(KBr) 1650	263 4.1 386 3.8

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 39 erscheinen die Signale der Methyl- und Methylenprotonen als ein Triplet bzw. Quartett. Das ist ein Beleg für die gleichmäßige Verteilung der negativen Ladungen in den drei Allylsystemen. Bemerkenswert in den IR-Spektren ist auch die durch die negative Ladungen bedingte Verschiebung der C=O -Schwingungsfrequenz von 1735 cm^{-1} in 38 nach 1650 cm^{-1} im Dianion 39.

2.4. Reaktion von 29a mit Triethylamin

Bei Reaktionen von 29a in Gegenwart von Triethylamin (siehe z.B. 2.7.7.3.) wurde wiederholt die Bildung von Nebenprodukten beobachtet, deren Entstehung sich nicht ohne weiteres erklären ließ. Daher wurde 29a mit Triethylamin in siedendem Benzol zur Reaktion gebracht. Durch Kugelrohrdestillation konnten zwei Produkte isoliert werden, denen nach spektroskopischen Untersuchungen die Strukturen 40 und 41 zuerkannt wurden (physikalische Daten siehe Tabelle 12).

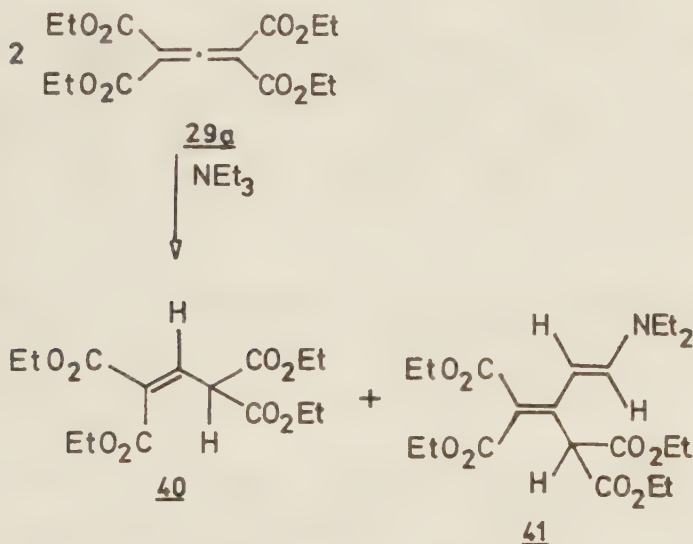


Tabelle 12 Physikalische Daten von 40

Sdp. (°C/ Torr)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)
145 10 ⁻²	1.27 t 1.30 t 12 H 1.33 t 4.23 q 4.28 q 8 H 4.31 q 4.66 d 1 H 7.16 d 1 H	1735

Tabelle 12 (Fortsetzung) Physikalische Daten von 41

Sdp. (°C/Torr)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
200 10 ⁻²	1.16 t 18 H 1.28 t 4 H 3.18 q 8 H 4.20 q 1 H 5.55 d 1 H 5.98 s 1 H 7.13 d 1 H	1725 1685 1610	328 3.3

40 ist eine nahezu farblose Flüssigkeit, 41 ein gelbes, dickflüssiges Öl. Die Ausbeuten nach der Destillation betrugen (bezogen auf die obige Umsetzungsgleichung) 85 und 54 %. 41 konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es stets mit etwas 40 verunreinigt war. Auch durch Chromatographie konnte keine Trennung erzielt werden. Erst ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigte die für 41 berechnete Summenformel.

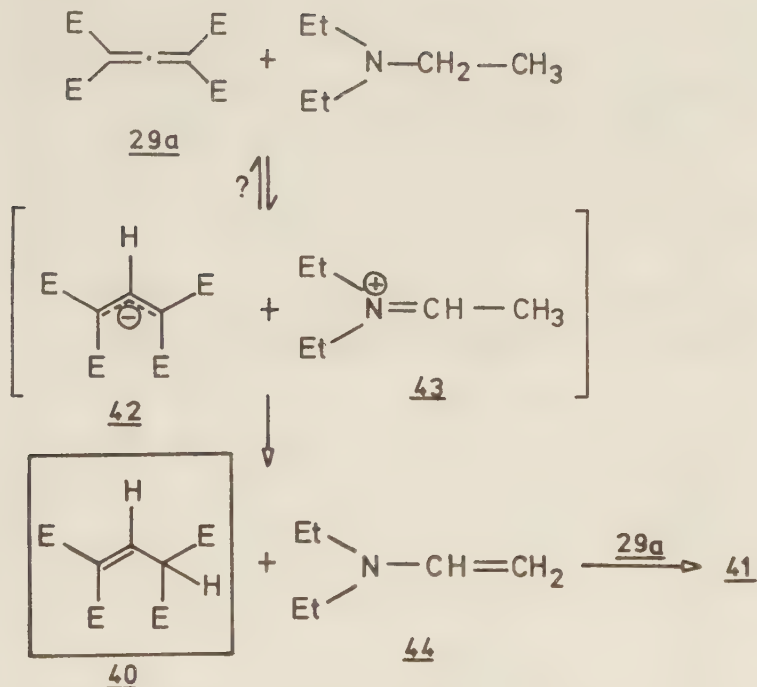
Die Signale der beiden olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum von 41 zeigen eine Aufspaltung mit der Kopplungskonstante J=13 Hz, was auf trans-Stellung hinweist. Im UV-Spektrum von 41 wird ein Absorptionsmaximum bei 382 nm gefunden, wie es für donor-akzeptor-substituierte Butadiene mit einem Donorsubstituenten erwartet werden kann⁶⁵.

Für den etwas unerwarteten Ablauf der Reaktion von 29a mit Triethylamin sind vor allem zwei Mechanismen zu diskutieren (Schemata 4 und 5):

Wie in Schema 4 (siehe S. 27) dargestellt, könnte 29a aus Triethylamin ein Hydridion unter Bildung der Iminiumverbindung 43 abspalten. Diese würde sofort mit dem entstandenen Allylanion 42 zum Propen 40 und zum Enamin 44 weiterreagieren. 44 könnte mit weiterem 29a wie in Schema 5 (siehe S. 28) beschrieben das Butadien 41 bilden. Der hier vorgeschlagene Mechanismus setzt die Fähigkeit von 29a voraus, aus neutralen Verbindungen Hydridionen abspalten zu können. Um diese Fähigkeit zu testen, wurde 29a mit Cycloheptatrien umgesetzt. Nach zweitägigem Erhitzen in Benzol konnte 29a jedoch unverändert zurückgewonnen werden. Da es nach diesem Experiment fraglich ist, ob 29a aus neutralen Molekülen Hydridionen abspalten kann, muß ein zweiter Mechanismus in Betracht gezogen werden:

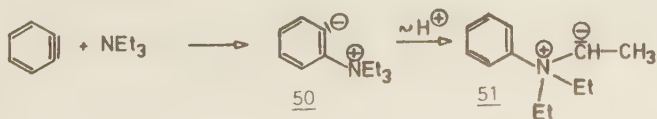
Die in Schema 5 (siehe S. 28) vorgeschlagene Variante geht von der Bildung der dipolaren Zwischenstufe 45 aus. Nach α-Eliminierung eines Protons und dessen Addition

Schema 4

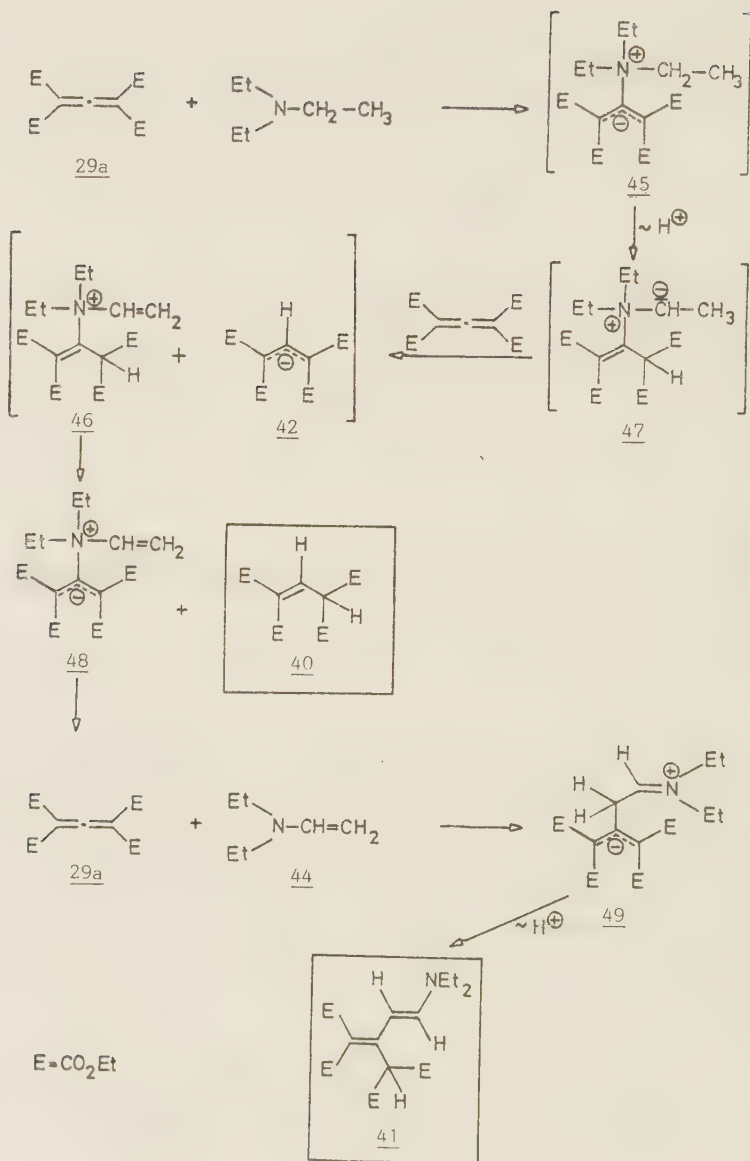


an das Allylsystem (inwieweit dieses Proton auch von Triethylamin übernommen werden kann muß offen bleiben) kann das entstandene N-Ylid 47 mit weiterem Allen unter Hydridabspaltung zu 46 reagieren. Das dabei entstandene Allylanion 42 wird von 46 zum Propen 40 protoniert. Der Dipol 48 spaltet sich in 29a und 44 um den 1,4-Dipol 49 zu bilden, aus dem schließlich durch Protonenwanderung das Butadien 41 entsteht.

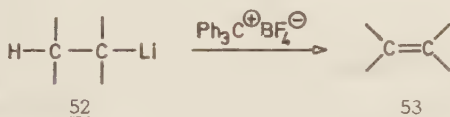
Für Teile des hier vorgeschlagenen Mechanismus finden sich in der Literatur Beispiele. Wittig⁶⁶ beschreibt für die Reaktion von Dehydrobenzol mit Triethylamin als ersten Schritt ebenfalls eine dipolare Zwischenstufe 50, aus der unter Protonenwanderung das N-Ylid 51 entsteht.



Schema 5



Dies entspricht formal der Bildung von 47. Die im nächsten Schritt formulierte Hydridabspaltung aus 47 durch das Allen erscheint ungewöhnlich. Der Versuch, aus Carbanionen mit Hilfe von Elektrophilen Hydridionen abzuspalten, führt im allgemeinen zur Addition des Elektrophils an das Carbanion. Das gilt sinngemäß auch für N-Ylide⁶⁷. Eine Ausnahme hierfür ist die als "Grignard-Reduktion"⁶⁸ bekannte Hydridabspaltung aus metallorganischen Verbindungen, die in einer modifizierten Form neuerdings präparative Anwendung gefunden hat: Reetz und Stephan berichteten 1977⁶⁹ über die β -Hydridabspaltung aus Lithium- oder Magnesiumorganylen 52 mit Trityl-tetrafluoroborat unter Bildung von Olefinen 53. Dies entspricht formal der in



Schema 5 vorgeschlagenen Hydridabspaltung aus 47.

Insgesamt betrachtet findet bei der Reaktion des Allens 29a mit Triethylamin eine Reduktion von 29a unter gleichzeitiger Bildung des reaktiven Diethylamino-ethylens⁷⁰ 44 statt, das sich anschließend an weiteres 29a addiert. Die bei der Bildung des Butadiens 41 auftretende Protonenwanderung konnte auch bei der anschließend beschriebenen Reaktion beobachtet werden.

2.5. Reaktion von 29a mit 1,1-Bis-dimethylamino-ethylen (54)

Die Umsetzung des Ketenaminals 54 mit 29a bietet einen Ausblick auf die folgenden Kapitel: Einerseits könnte man vermuten, daß sich die bei dieser Reaktion zu erwartende 1,4-dipolare Zwischenstufe 55 als stabil erweisen würde (siehe Kapitel 2.7.6.), andererseits sollte ein Ringschluß zum Methylen-cyclobutan 57 möglich sein (siehe Kapitel 2.6.2.).

Beim Zusammengeben von 29a und 54 in wasserfreiem Ether bei -40°C bildete sich auch sofort ein intensiv gelber Niederschlag, bei dem es sich wohl um den Dipol 55 handelte. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur löste sich der Niederschlag auf, und es entstand eine orangefarbene Lösung. Das isolierte Produkt konnte anhand der spektralen Daten (siehe Tabelle 13, S.30) als donor-akzeptor-substituiertes Butadien 56 identifiziert werden. 56 ist ein orangefarbenes Öl, das durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden konnte.

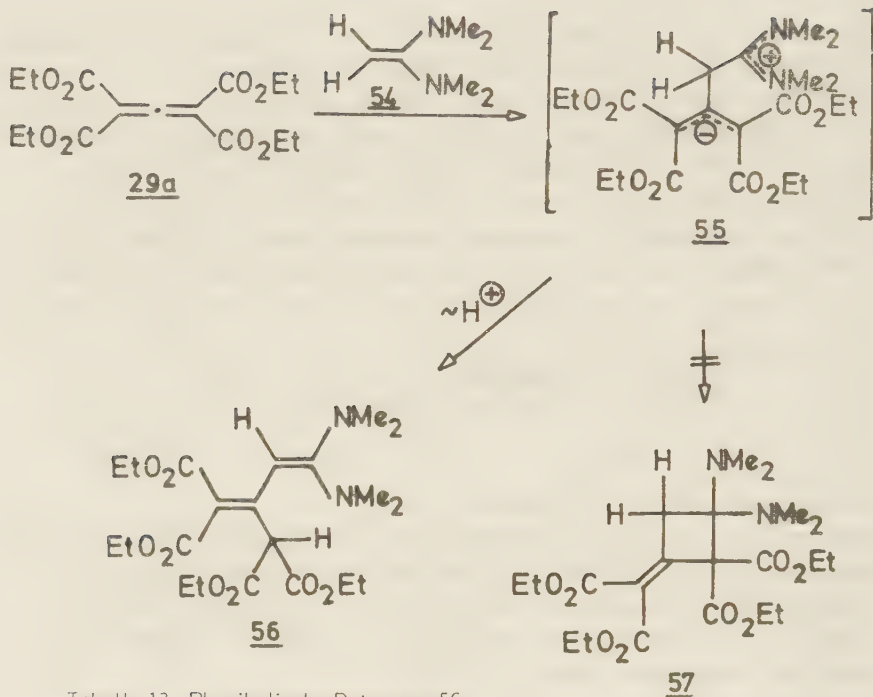


Tabelle 13 Physikalische Daten von **56**

Sdp. (°C/Torr)	1H -NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ_{max} (nm, lg ϵ)
250 10 ⁻²	1.22 t 12 H 1.27 t 12 H 2.95 s 12 H 4.08 q 8 H 4.24 q 8 H 4.48 s 1 H 4.91 s 1 H	1725	428 4.1

Charakteristisch im UV-Spektrum von **56** ist das für Donor-Akzeptor-Butadiene typische Absorptionsmaximum bei 428 nm (siehe auch Kapitel 5.2.).

2.6. Cycloadditionsreaktionen von 29a

2.6.1. Allgemeines

Wie Ethylene sind auch Allene in der Lage, mit geeigneten Reaktionspartnern Cycloadditionen einzugehen⁸. Durch das Vorhandensein einer zweiten Doppelbindung bietet sich für die Allene darüberhinaus die Möglichkeit, unter Bildung von Spiroverbindungen mit einem weiteren Cycloadditionspartner zu reagieren⁷¹. Von den möglichen Cycloadditionsreaktionen (2+2, 2+3 und 2+4) soll im folgenden jeweils ein Beispiel exemplarisch behandelt werden.

2.6.2. (2+2)-Cycloaddition mit Diethylamino-1-propin (58)

Allene können mit sich selbst zu Bis-methylen-cyclobutanen⁷², mit Ethylenen zu Methylen-cyclobutanen⁷² und mit Acetylenen zu Methylen-cyclobutenen^{73,74} reagieren. Auch Cycloadditionen an Heterokumulene sind untersucht worden^{12,75,76}. Cycloadditionen an elektronenreiche und elektronenarme Allene verlaufen zweistufig über dipolare Zwischenstufen^{18,77,78}. In einigen Fällen lassen sich die dipolaren Primäraddukte isolieren^{9,77}.

Die Cycloaddition des elektronenarmen Allens 29a an das elektronenreiche Inamin 58 sollte ebenfalls über eine dipolare Zwischenstufe verlaufen.

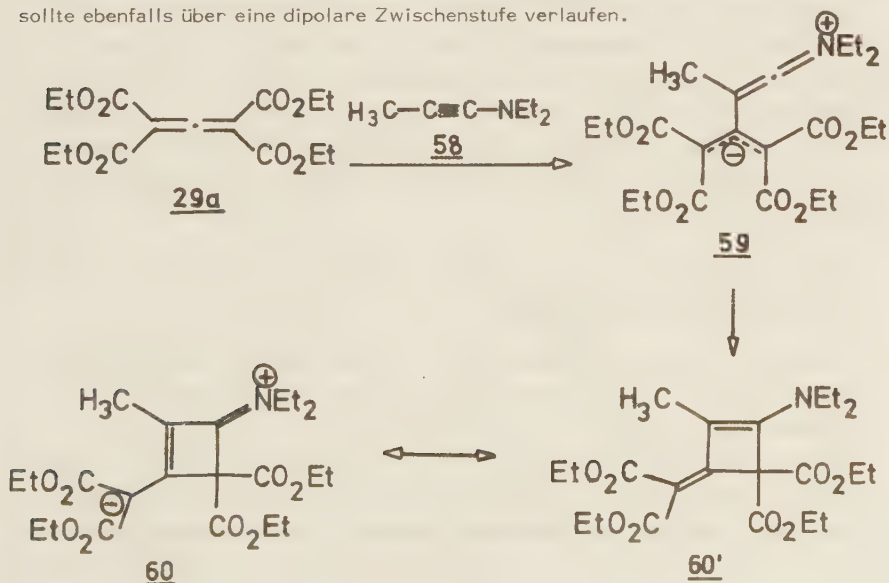


Tabelle 14 Physikalische Daten von 60'

Sdp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
Öl	1.20 m 18 H 1.93 s 3 H 3.40 q 4 H 4.21 q 8 H	1730 1680 1630	362 4.3 452 2.8

Tatsächlich fiel beim Zusammengeben der beiden Ausgangsverbindungen in Ether bei -78°C zunächst ein gelber Niederschlag aus, dem man wohl die dipolare Struktur 59 zuschreiben kann. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur löste sich dieser Niederschlag nur langsam auf. Bei dem Produkt, daß schließlich als gelbes Öl isoliert wurde, handelt es sich um das Methylen-cyclobuten 60' (physikalische Daten siehe Tabelle 14).

Das Signal der Methylenprotonen der Diethylaminogruppe erscheint im ¹H-NMR-Spektrum von 60' gegenüber dem der Ausgangsverbindung 58 um 0.55δ nach tieferem Feld verschoben. Das ist wesentlich mehr, als man aufgrund der Umwandlung der benachbarten Dreifachbindung in eine Doppelbindung erwarten sollte. Dieser Befund deutet auf eine Beteiligung der Grenzstruktur 60 hin. Sie kann auch für die Bande im IR-Spektrum bei 1630 cm⁻¹ verantwortlich gemacht werden. Prinzipiell muß auch die dipolare Struktur 59 noch in Betracht gezogen werden. Hierfür würde man jedoch im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Triplet und ein Quartett für die Protonen der Estergruppen erwarten. Auch das Fehlen einer Keteniminiumbande im IR-Spektrum und die Tatsache, daß solche Verbindungen sehr reaktiv sind, machen die dipolare Struktur 59 wenig wahrscheinlich.

2.6.3. (2+3)-Cycloaddition mit Tropon

Als Beispiele für (2+3)-Cycloadditionen, die bei Allenen genau wie bei Ethylenen zur Bildung von Fünfringen führen, seien hier die 1,3-Dipolaren Cycloadditionen⁷⁹ von Diazomethan⁸⁰, von Diazoketon⁸¹ und von Nitronen⁸² erwähnt.

Man hätte erwarten können, daß die von uns durchgeführte Umsetzung des Allens 29a mit Tropon zu einem stabilen, über das Sauerstoffatom des Tropens verbrückten Dipol 61 führt. Es wurde jedoch keine spontane Reaktion beobachtet; erst nach zweistündigem Erhitzen in Benzol ließ sich kein Allen mehr nachweisen. Es darf angenom-

men werden, daß bei dieser Reaktion zunächst die dipolare Zwischenstufe 61 gebildet wird. Das isolierte Produkt besitzt aufgrund der spektralen Daten (siehe Tabelle 15) die cyclische Struktur 62.

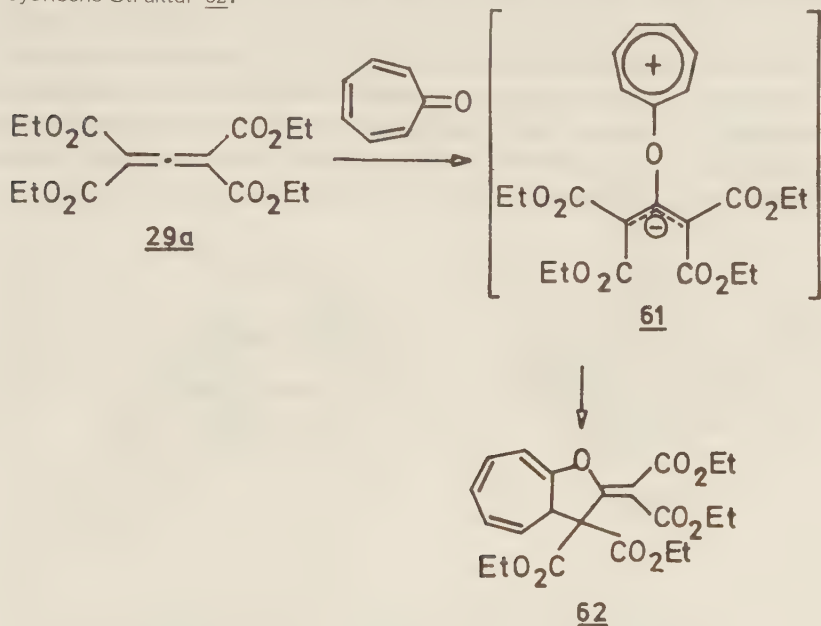


Tabelle 15 Physikalische Daten von 62

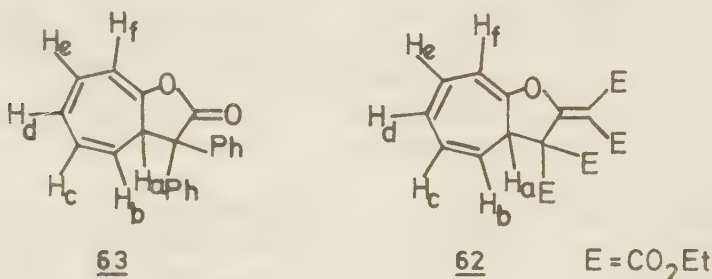
Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
62	1.23 t 1.26 t 12 H 1.32 t 3.38 m 1 H (a) 4.20 q 4.23 q 8 H 4.32 q 5.05 dd 1 H (b) $J_{ab} = 4 \text{ Hz}$ 6.05 m 2 H (c,f) $J_{cf} = 10 \text{ Hz}$ 6.33 m 2 H (d,e)	1780 1727 1705 1625	305 3.9

Ähnliche Verbindungen wie 62 sind in der Literatur bereits beschrieben worden⁸³.

Gompper und Mitarbeiter berichteten 1967 über die Umsetzung von Tropon mit Diphenylketen zu dem Addukt 63⁸⁴.

Die ¹H-NMR-Spektren von 62 und 63 zeigen eine auffallende Ähnlichkeit. Für das Proton a in 63 wird eine chemische Verschiebung von 3.51 δ relativ zu TMS angegeben⁸⁵.

Im Spektrum von 62 erscheint das Signal dieses Protons bei 3.38 δ . Das Aufspaltungsmuster ist (wie auch bei den übrigen Signalen) nahezu identisch. Die Kopplungskonstante für die Kopplung mit dem Proton b ist mit 4 Hz typisch für eine solche Konstellation⁸⁶. Die chemischen Verschiebungen für die Protonen b sind mit 4.45 δ in



63 und 5.05 δ in 62 etwas verschieden, was möglicherweise auf den Ringstromeffekt der Phenylreste in 63 zurückzuführen ist. Für die Protonen c und f sowie d und e werden bei 63 Verschiebungen von 5.91 und 6.40 δ angegeben; für 62 findet man Werte von 6.05 und 6.33 δ . Die Kopplungskonstanten J_{bc} sind mit 10 Hz normal für benachbarte Protonen im 7-Ring. Die vorgeschlagene Struktur für die Verbindung 62 darf somit aufgrund der ¹H-NMR-spektroskopischen Befunde als gesichert gelten.

2.6.4. (2+4)-Cycloaddition mit Cyclopentadien

Die ausschließliche (2+2)-Cycloaddition an 1,3-Diene ist ein Privileg der Ketene⁸⁷. Wie Heibl zeigen konnte, reagieren selbst Thioketene mit Cyclopentadien in einer "normalen" (2+4)-Cycloaddition⁸⁸.

(2+4)-Cycloadditionen von Allenen sind vielfach untersucht worden. Vor allem die Addition elektronenarmer Allene an Cyclopentadien fand das Interesse mehrerer Arbeitsgruppen. So berichteten 1956 Jones und Mitarbeiter über die Reaktion von Allen-1,3-dicarbonsäure ("Glutinsäure") mit Cyclopentadien⁸⁹. Diese Arbeit wurde später

von Agosta aufgegriffen, der durch Abbaureaktionen des bicyclischen (2+4)-Cycloadditionsproduktes die absolute Konfiguration der Allen-1,3-dicarbonsäure bestimmte⁹⁰. Kurtz und Mitarbeiter berichteten über die Synthese von Cyanallen, das sich mit Cyclopentadien ebenfalls in einer Diels-Alder-Reaktion vereinigt²².

Die Umsetzung des Allens 29a mit Cyclopentadien führte nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur in 62 % Ausbeute zu einem Cycloadditionsprodukt. Da Allene mit Cyclopentadien generell in einer (2+4)-Cycloaddition reagieren (s.o.), und aufgrund der unten diskutierten ¹H-NMR-Daten wird für dieses Cycloadditionsprodukt die Struktur 64 vorgeschlagen (physikalische Daten siehe Tabelle 16).

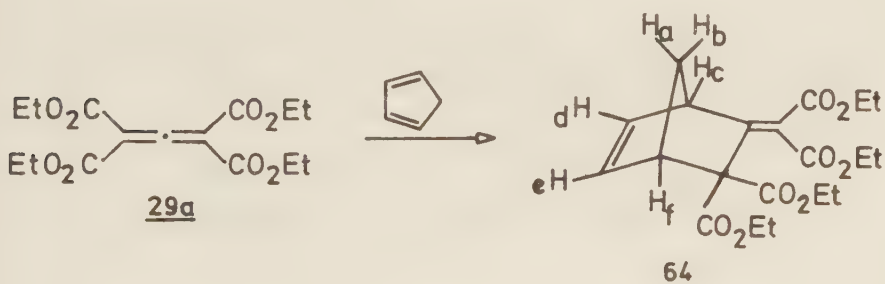


Tabelle 16 Physikalische Daten von 64

Sdp. (°C/Torr)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)
195 10 ⁻²	1.23 t 1.30 t 12 H 1.33 t 1.65 d 1 H (a) 2.31 d 1 H (b) J _{ab} = 10 Hz 3.35 m 1 H (f) 3.91 m 1 H (c) 4.13 q 4.16 q 8 H 4.25 q 6.26 m 2 H (d,e)	1725 1655

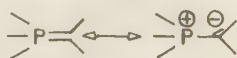
Das symmetrische Aufspaltungsmuster der Protonensignale des Norbonengerüstes im ¹H-NMR-Spektrum von 64 gibt einen deutlichen Hinweis auf eine (2+4)-Cyclo-

addition. Die Zuordnung der in Tabelle 16 aufgeführten Signale erfolgte durch den Vergleich mit Literaturdaten⁸⁶. Die geminale Kopplungskonstante J_{ab} ist mit etwa 10 Hz typisch für Norbornen-Derivate. Auffällig ist die nahezu identische Signallage der Protonen d und e.

2.7. Stabile Dipole aus 29a und Nucleophilen

2.7.1. Allgemeines

Verbindungen, für die es eine sinnvolle zwitterionische Grenzstruktur gibt, können als Dipole bezeichnet werden. Hierzu zählen beispielsweise Phosphor- und Schwefelylide (symbolisiert durch 65 und 66) oder auch Merocyane vom Typ 67.



65

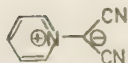


66

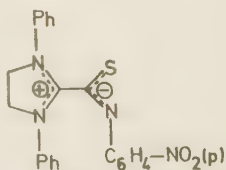


67

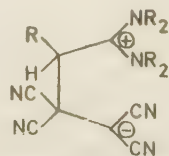
Außer diesen Verbindungen, bei denen der dipolare Charakter erst in der Grenzstruktur sichtbar wird, gibt es die "echten" Dipole oder Betaine, bei denen ein mesomerer Ladungsausgleich nicht möglich ist. Bei diesen Verbindungen kann unterschieden werden zwischen 1,3-, 1,4- usw. Dipolen, wobei die Zahlen den kürzestmöglichen Abstand jener Ladungszentren im Gerüst angeben, an denen weitere Umsetzungen stattfinden können. So sind beispielsweise die Pyridinium-Betaine 68⁹¹ als 1,3-Dipole zu bezeichnen, da sie mit Doppelbindungssystemen in einer 1,3-Dipol-



68



69



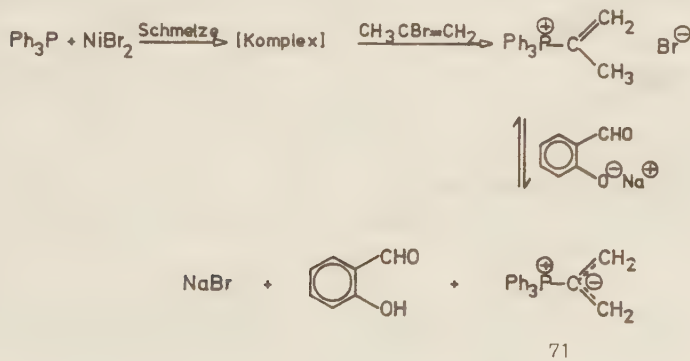
70

laren Cycloaddition unter Bildung von 5-Ringen reagieren können⁹². Auch die aus Isothiocyanaten und nucleophilen Carbenen synthetisierbaren Betaine wie z.B. 69⁹³ können als 1,3-Dipole reagieren⁹⁴. 1,4-Dipole 70 konnten erstmals von Gompper und Mitarbeitern abgefangen werden².

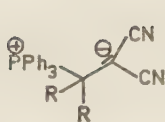
Lach hatte bei der Umsetzung elektronenreicher Allene 7a mit Elektrophilen stabile Dipole vom Typ 8 erhalten¹² (siehe S. 3). In Umkehrung dieses Prinzips wurde nun versucht, stabile Dipole aus elektronenarmen Allenen 29 durch Reaktion mit Nucleophilen herzustellen.

2.7.2. Reaktion von 29 mit Phosphinen

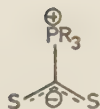
Stabile, durch die Einwirkung eines Phosphins auf ein Allen entstandene 1,3-Dipole sind bisher noch nicht beschrieben worden. Schweizer und Mitarbeiter berichteten 1973 über die dipolare Zwischenstufe 71, die jedoch nicht isoliert werden konnte⁹⁵.



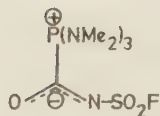
Zu stabilen 1,3-Dipolen gelangt man jedoch bei der Umsetzung von Phosphinen mit elektronenarmen Olefinen oder mit Heterokumulenen. So konnten Horner und Klüpfel⁹⁶ bei der Reaktion von Triphenylphosphin mit 1,1-Dicyanethylenen stabile Addukte vom Typ 72 isolieren (siehe S. 38). Die Reaktion von Trialkylphosphinen mit Schwefelkohlenstoff führt zu tiefroten Addukten der Struktur 73⁹⁷. Bei der Umsetzung von Trisdimethylamino-phosphin mit Fluorsulfonyl-isocyanat erhielt Roesky⁹⁸ den sehr beständigen Dipol 74.



72



73



74

Die Umsetzung von 29a mit Tris-dimethylamino-phosphin in wasserfreiem Ether führte augenblicklich zu einer tiefroten Lösung, aus der sich nach Zugabe von Pentan große, rhomboedrische Kristalle abschieden. Der entstandene Dipol 75 (physikalische Daten siehe Tabelle 17) ist an der Luft stabil und wird selbst von siedendem Wasser nicht zersetzt.

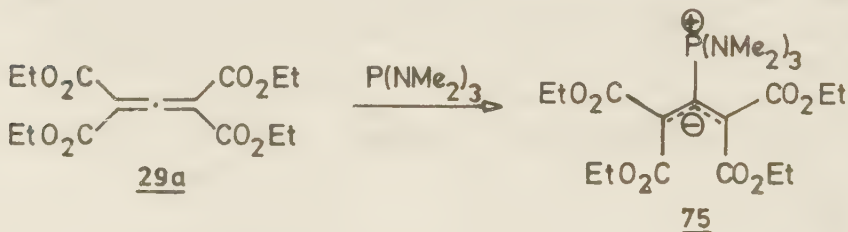


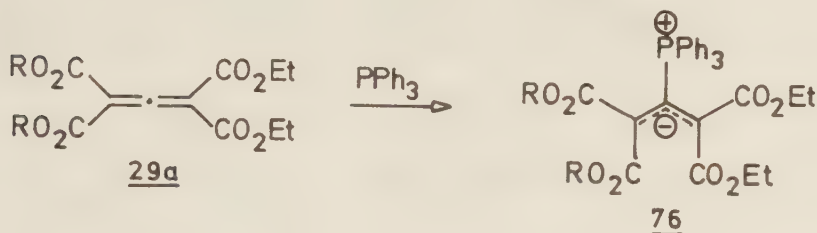
Tabelle 17 Physikalische Daten von 75

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
56-57	1.20 t 12 H 2.73 d 18 H 4.13 q 8 H	1723 1645 1585	248 4.2 473 3.3

Das ¹H-NMR-Spektrum von 75 zeigt ein Triplett und ein Quartett für die Methyl- und Methylenprotonen der vier Estergruppen. Bedingt durch die negative Ladung im Allyl-anionenteil sind diese Signale um 0.12 bzw. 0.19 δ gegenüber denen von 29a nach höherem Feld verschoben.

Ermutigt durch dieses Ergebnis wurde nun auch das wesentlich weniger reaktive Triphenylphosphin mit den Allenen 29a und 29b umgesetzt. Auch hier bildeten sich sofort tiefrote Lösungen, aus denen sich die Dipole 76 (physikalische Daten siehe

Tabelle 18) nach Zugabe von Pentan als Öle abschieden. Wurde die Umsetzung in einem Ether-Pentan-Gemisch durchgeführt, so fielen die Dipole 76 als amorphe Pulver an.



a: R = Et

b: R = Me

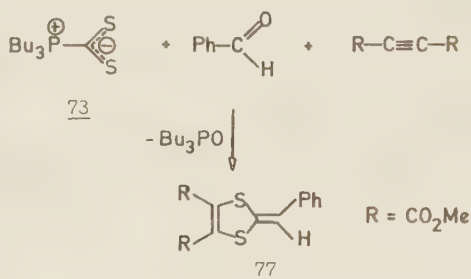
Tabelle 18 Physikalische Daten von 76

Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
<u>76a</u>	78 (Zers.)	1.01 t 12 H 3.96 q 8 H 7.16 m 9 H 8.06 m 6 H	1710 1650 1580	485 3.2
<u>76b</u>	55 (Zers.)	0.91 t 6 H 3.45 s 6 H 3.91 q 4 H 7.05 m 9 H 7.98 m 6 H	1710 1660 1580	480 3.3

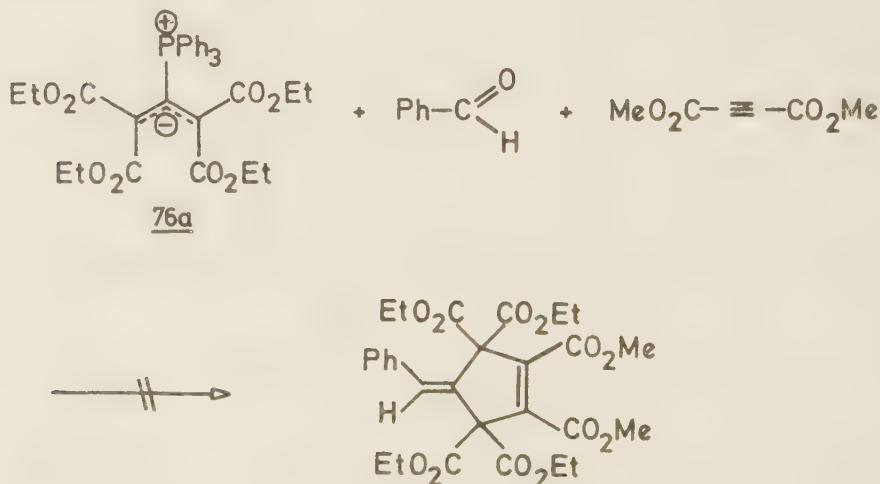
Interessant ist das Aufspaltungsmuster der phenylischen Protonen von 76 im ¹H-NMR-Spektrum. Die in ortho-Position stehenden Protonen erscheinen (bedingt durch die benachbarte positive Ladung am Phosphor) bei wesentlich tieferem Feld als die restlichen Protonen. Dieses Aufspaltungsmuster findet man auch bei anderen Phosphoryliden.

Hartzler¹⁰⁰ hatte bei der Umsetzung des Phosphin-Kohlendisulfid-Adduktes 73 mit

Benzaldehyd in Gegenwart von Acetylendicarbonester in guten Ausbeuten das 2-Benzyliden-1,3-dithiol 77 erhalten.



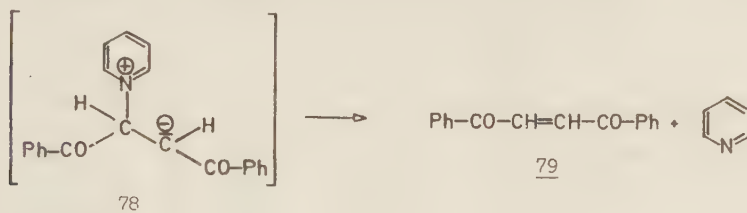
Versuche, 76a analog dazu mit Carbonylverbindungen nach dem Muster der Wittig-Reaktion umzusetzen, schlugen jedoch fehl: Mit Benzaldehyd in Gegenwart von Acetylendicarbonester trat selbst nach mehrtägigem Erhitzen in Benzol keinerlei Reaktion ein.



Die Umsetzung von 76a mit Tropon führte unter Abspaltung von Triphenylphosphin (Dissoziation des Dipols 76a) zu 62 (siehe S. 33).

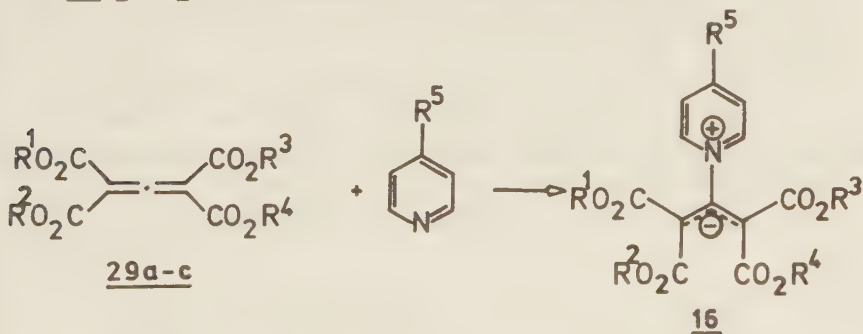
2.7.3. Reaktionen von 29 mit Pyridinderivaten

Stabile Pyridinium-Betaine wie z.B. 68 (siehe S. 36) sind als 1,3-Dipole zu bezeichnen. 1,4-Dipole dieses Typs sind bisher nur als reaktive Zwischenstufen (wie etwa 78) bekannt, die in das zugehörige Olefin 79 und Pyridin zerfallen¹⁰¹.



In den Kapiteln 1.3.3. und 1.3.5. war die Synthese stabiler Dipole 16a-c (Reaktionen von Pyridinderivaten mit Bis-alkoxycarbonyl-keten) beschrieben worden. Ihre Strukturen konnten nun durch unabhängige Synthesen gesichert werden.

Beim Zusammengeben der in wasserfreiem Ether gelösten Allene 29a-c mit Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin fielen sofort die roten Dipole 16a und d und die gelben Dipole 16b, c und e aus (physikalische Daten siehe Tabelle 19, S. 42).



16	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	Et	Et	Et	Et	H
b	Et	Et	Et	Et	NMe ₂
c	Et	Et	Et	Me	NMe ₂
d	Me	Me	Et	Et	H
e	Me	Me	Et	Et	NMe ₂

Tabelle 19 Physikalische Daten der Dipole 16d und 16e

Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (D ₆ -DMSO) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, log ε)
<u>16d</u>	131- 132	0.99 t 6 H 2.32 s 6 H 3.82 a 4 H 8.00 dd 2 H 8.56 a 1 H 8.92 a 2 H	1715 1670	363 3.1 470 2.3
<u>16e</u>	186	1.03 t 6 H 3.22 s 6 H 3.35 s 6 H 3.84 a 4 H 6.89 a 2 H 7.95 d 2 H	1710 1680 1645	253 4.1 307 4.6 412 4.1

Aufgrund der intensiven Farben von 16 tauchten folgende Fragen auf:

- Warum erscheint das länstwellige Absorptionsmaximum von 16b bei wesentlich kürzerer Wellenlänge als das von 16a ? (S. 8, 12).
- Läßt sich generell ein Zusammenhang zwischen der Farbe und der Konstitution dieser und ähnlicher Dipole herstellen ?

Um diese Fragen klären zu können, mußten zunächst weitere Dipole synthetisiert werden. Bei den Umsetzungen von 29a mit Pyridinderivaten (Nu) in Ether fielen die Dipole 16f - 16o als stark farbige Niederschläge sofort aus (siehe Schema 6; das bei dieser Reaktion auftretende Gleichgewicht wird in Kapitel 2.7.5. erläutert). Die physikalischen Daten von 16f-o sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Schema 6

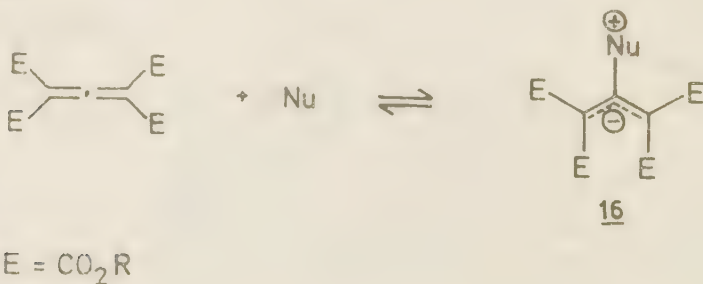


Tabelle 20 Physikalische Daten der Dipole 16f-o

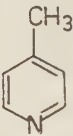
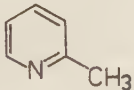
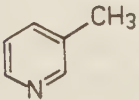
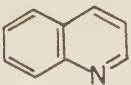
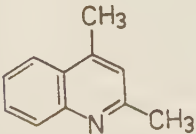
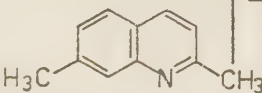
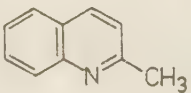
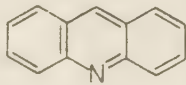
Nu	Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
	<u>16f</u>	147	1.18 t 12 H 2.70 s 3 H 4.03 q 8 H 7.60 d 2 H 8.56 d 2 H	1695 1665 1645	362 3.6 450 2.9
	<u>16g</u>	101	1.16 t 12 H 2.88 s 3 H 4.03 q 8 H 7.46- 8.53 m 4 H	1710 1685 1645 1625	367 3.1 440 2.3
	<u>16h</u>	111- 112	1.16 t 12 H 2.56 s 3 H 4.03 q 8 H 7.56- 7.90 m 2 H 8.23 d 1 H 8.56 s 1 H	1715 1678 1650 1620	363 3.3 465 2.5
	<u>16i</u>	130- 131	1.06 t 12 H 3.96 q 8 H 7.33- 8.33 m 5 H 8.58- 9.23 m 2 H	1705 1665	314 3.5 385 2.1 504 1.5
	<u>16k</u>	154	1.10 t 12 H 4.01 q 8 H 7.75- 8.70 m 6 H 9.50 s 1 H	1720 1630	319 3.6 368 3.4 495 2.4
	<u>16l</u>	136- 137	0.85 t 12 H 1.32 t 12 H 2.88 s 3 H 2.96 s 3 H 3.62 q 8 H 4.15 q 8 H 7.53- 8.67 m 5 H	1675 1610	317 3.9 379 4.2 474 2.7

Tabelle 20 (Fortsetzung)

Nu	Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
	<u>16m</u>	96- 97	0.90 t 12 H 1.38 t 2.63 s 3 H 3.08 s 3 H 3.75 q 8 H 4.31 q 7.35~ 8.72 m 5 H	1675 1605	320 3.8 379 3.7 479 1.2
	<u>16n</u>	125- 127	0.90 t 12 H 1.31 t 3.08 s 3 H 3.71 q 8 H 4.33 q 7.58~ 8.70 m 6 H	1670 1630	317 3.8 381 4.0 502 2.4
	<u>16o</u>	142- 143	0.48~ 1.13 m 12 H 3.16~ 4.06 m 8 H 7.36~ 8.39 m 8.70 s 9 H 8.86 s 9.36 s	1670 1620	253 5.2 357 4.0 647 1.5

Die Signale der Esterprotonen in den ¹H-NMR-Spektren von 16f-o sind gegenüber den entsprechenden Signalen von 29a durchweg zu höherem Feld verschoben. Signalverschiebungen, die auf sterische Behinderung oder andere Effekte zurückzuführen sind, werden weiter unten besprochen (Kapitel 2.7.5.).

2.7.4. Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Dipole 16

Das Problem des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen ist fast so alt, wie die Organische Chemie selbst. Grundlegende Arbeiten der letzten Jahrzehnte¹⁰²⁻¹⁰⁴ trugen ebenso zur Lösung dieses Problems bei, wie die konsequente Anwendung der HMO-Theorie in den letzten Jahren¹⁰⁵.

Als Modell für eine HMO-Rechnung wurde das System 80 verwendet, das durch

Annelierung bzw. Einführung von Parametern für alle Dipole 16 verwendet werden konnte (Abbildung 1).

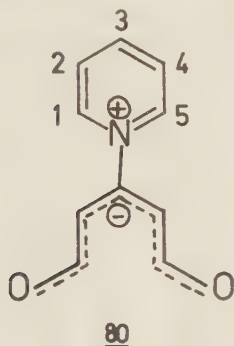


Abbildung 1

Molekülmodell für die HMO-Rechnung
HMO-Parameter:

$$h_O = 1.0, \quad h_N = 1.5, \quad h_{C(CH_3)} = -0.2$$

$$k_{C-O} = 1.0, \quad k_{C-N} = 1.0$$

Den langwelligen Absorptionsbanden in den UV-Spektren der Dipole 16 entspricht nach dem einfachen HMO-Modell jeweils ein Übergang vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das tiefste unbesetzte (LUMO). Dieser Übergang ist – wie man aus dem Molekülorbitaldiagramm in Abbildung 2 gut erkennen kann – mit einer Ladungsverschiebung vom Allylanteil in den 6-Ring verbunden. Diese Ladungsverschiebung, die eine Abnahme der Polarität bewirkt (der angeregte Zustand LUMO ist weniger polar als der Grundzustand HOMO), drückt sich deutlich in einer negativen Solvatochromie¹⁰⁶ aus (siehe Tabelle 21, Vergleich zwischen den Spalten 2 und 3).

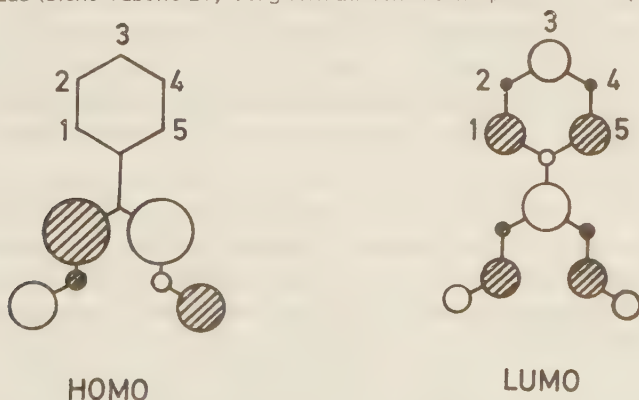


Abbildung 2 Molekülorbitaldiagramme von 80; die Durchmesser der Kreise entsprechen den Koeffizienten der Linearkombination

Tabelle 21 Absorptionsmaxima der Dipole 16 in Acetonitril und Chloroform in nm und cm^{-1} sowie die berechneten HOMO-LUMO-Differenzen Δm dieser Dipole

<u>16</u>	UV (CH_3CN) λ_{max} (nm)	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Δm
b		413	24200	0.828
g	435	440	22700	0.789
f	442	450	22200	0.792
h	450	465	21500	0.767
l		474	21100	0.771
a	446	475	21000	0.766
m		479	20900	0.741
k	475	495	20200	0.738
n		502	19900	0.730
i	476	504	19800	0.692
o		647	15500	0.594

Beim Übergang vom HOMO zum LUMO nimmt die Elektronendichte in den Positionen 1, 3 und 5 des Pyridinringes besonders stark zu (Abbildungen 1 und 2, S. 45). Beim Anknüpfen eines Donorsubstituenten an diesen Stellen sollte das LUMO angehoben werden, während das HOMO unverändert bleibt. Die dadurch vergrößerte Energiedifferenz sollte sich durch eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums im sichtbaren Bereich anzeigen. Dies ist auch der Fall, wie man aus einem Vergleich zwischen dem "Pyridindipol" 16a einerseits und den "Picolindipolen" 16f-h (S. 43) andererseits in Tabelle 21, Spalte 3 ablesen kann. Besonders groß ist – wie erwartet – die hypsochrome Verschiebung für den Dipol 16b (S. 41), der in der Position 3 als starken Donorsubstituenten eine Dimethylaminogruppe trägt.

Führt man HMO-Rechnungen auch für die übrigen Dipole 16 durch und vergleicht die HOMO-LUMO-Differenzen Δm mit den Werten der längstwelligen Absorptionsmaxima in den UV-Spektren, so stellt man eine lineare Abhängigkeit fest (Tabelle 21, Spalte 4 und 5), die sich graphisch gut darstellen läßt (Abbildung 3). Aus der Steigung der Geraden kann das Resonanzintegral β berechnet werden. Man findet den Wert

$$\beta = 27\,853\,\text{cm}^{-1}$$

der mit Literaturdaten vergleichbar ist^{65,105}.

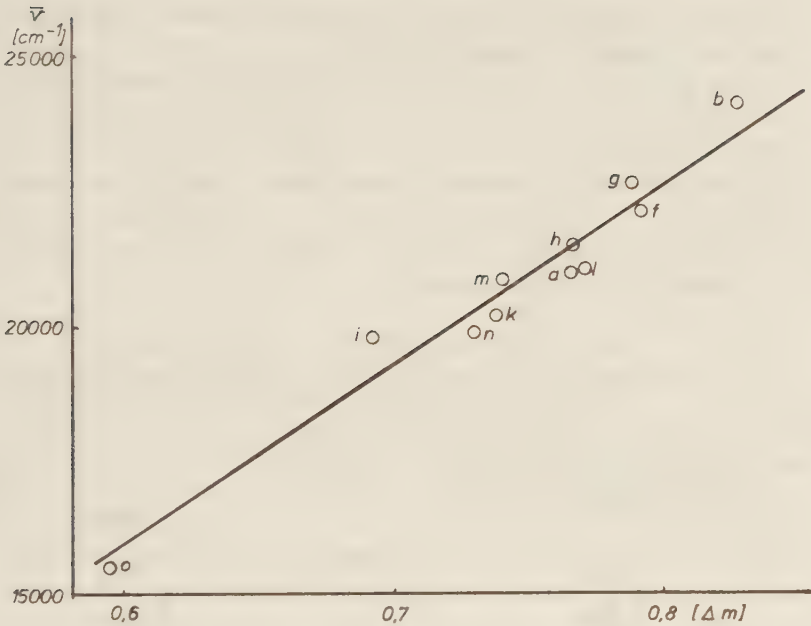


Abbildung 3 Korrelation zwischen den längstwelligen Absorptionsmaxima der Dipole 16 (in cm^{-1}) und der HOMO-LUMO-Differenz Δm dieser Dipole

2.7.5. Gleichgewichte zwischen den Dipolen 16, dem Allen 29a und den Pyridinderivaten Nu

2.7.5.1. Allgemeines

Die in Kapitel 1.3.6. (S. 14) erwähnten Umsetzungen der Dipole 16a und 16b mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat hatten einen deutlichen Unterschied dieser beiden Verbindungen gezeigt: während aus 16a in relativ kurzer Zeit das Allen 29a unter Bildung von Ethyl-pyridinium-tetrafluoroborat freigesetzt wurde, zeigte 16b keinerlei Reaktion. Diese Beobachtung legte die Vermutung nahe, daß die Dipole 16 im Gleichgewicht mit dem Allen 29a und den jeweiligen Pyridinderivaten Nu stehen (siehe S. 42, Schema 6). Während bei 16b dieses Gleichgewicht ganz auf der Seite des Dipols liegt, kann beim Dipol 16a Pyridin mit Alkylierungsmitteln abgefangen werden.

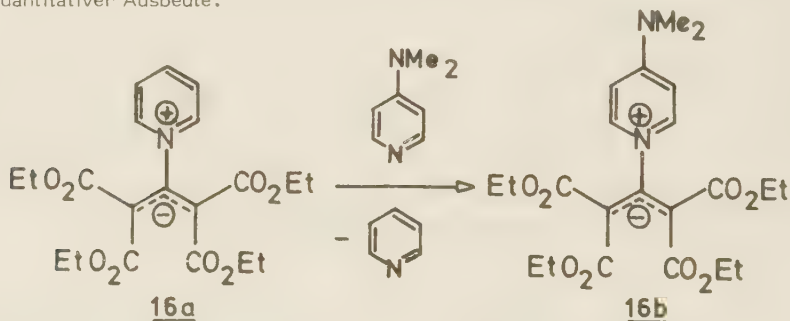
Die Lage des Gleichgewichtes könnte somit von mehreren Faktoren abhängen:

- Von der Basizität der Pyridinderivate Nu
- Von der sterischen Behinderung zwischen dem Allylsystem und dem Pyridinderivat in den Dipolen
- Von der Temperatur
- Von der Polarität des Lösungsmittels (dieser Effekt soll hier nicht diskutiert werden).

Um die Punkte a-c zu überprüfen, wurden die im folgenden (2.7.5.2. – 2.7.5.5.) beschriebenen Experimente durchgeführt.

2.7.5.2. Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Basizität der Pyridinderivate

Bei der Umsetzung des Dipols 16a mit 4-Dimethylaminopyridin in siedendem Benzol verschwand die rote Farbe von 16a innerhalb weniger Minuten, und es entstand 16b in quantitativer Ausbeute.



Die Lage des oben erwähnten Gleichgewichtes ist also tatsächlich von der Basizität des Pyridinderivates abhängig.

2.7.5.3. Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von sterischen Effekten

Die ¹H-NMR-Spektroskopie sollte es ermöglichen, die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von sterischen Effekten direkt sichtbar zu machen. Tatsächlich zeigen die ¹H-NMR-Spektren von 16a und 16o (bei nahezu gleichem pK_a-Wert der beiden Basen Pyridin und Acridin ^{106a}) einen deutlichen Unterschied: Während man im

Spektrum von 16a für die Methyl- und Methylenprotonen der Estergruppen nur ein scharfes Triplet und Quartett erkennt, sind die Verhältnisse im Spektrum von 16o komplizierter: Einerseits findet man – bedingt durch sterische Effekte – sehr breite und unscharfe Signale für die Protonen der Estergruppen im Dipol, andererseits erscheinen daneben sehr scharfe Signale, die aufgrund ihrer Lage eindeutig dem Allen 29a zugeordnet werden müssen. Während also 16a noch hauptsächlich in der nicht-dissoziierten Form vorliegt, ist der Dipol 16o (bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration) aufgrund sterischer Effekte bereits zum Teil dissoziiert.

2.7.5.4. Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur

2.7.5.4.1. Hoch- und Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von 16o

Ein bei -12°C aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum von 16o zeigt die durch Rotationshinderung aufgespaltenen Signale der Methyl- und Methylenprotonen (Abbildung 4). Bei 45°C tritt Koaleszenz dieser Signale ein. Gleichzeitig erscheinen die scharfen Signale des nun im Gleichgewicht vorliegenden Allens 29a (Abbildung 5). Bei 73°C ist nur noch wenig undissoziierter Dipol vorhanden; die scharfen Signale können 29a zugeordnet werden (Abbildung 6).

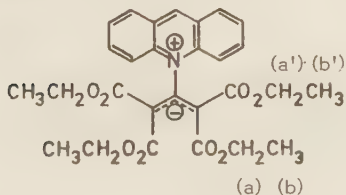
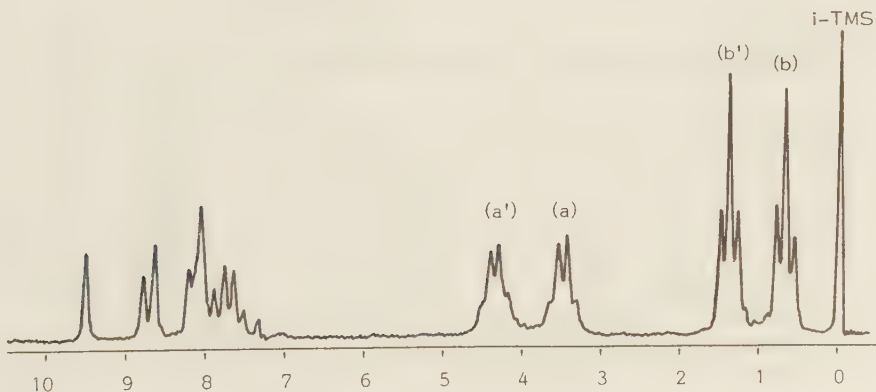


Abbildung 4

^1H -NMR-Spektrum von 16o

(CDCl_3 , -12°C)



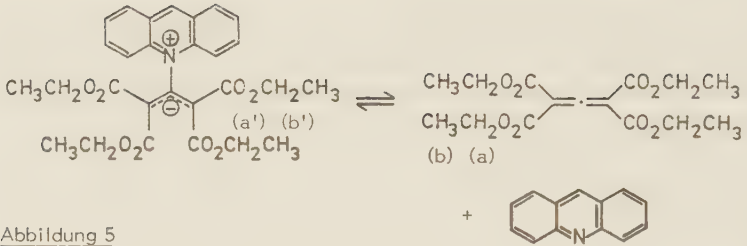


Abbildung 5

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 16o

(CDCl_3 , 45°C)

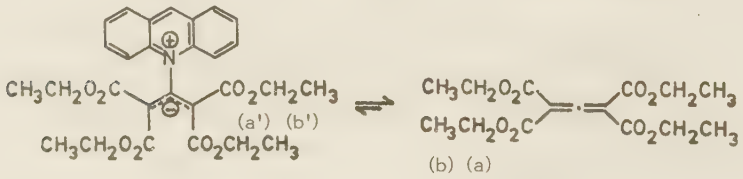
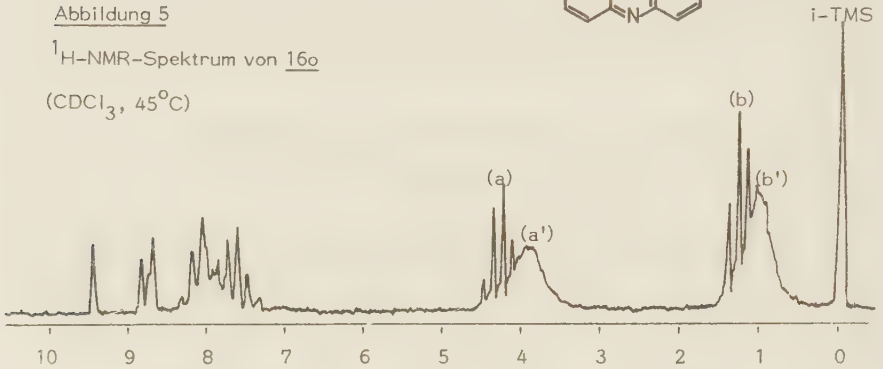
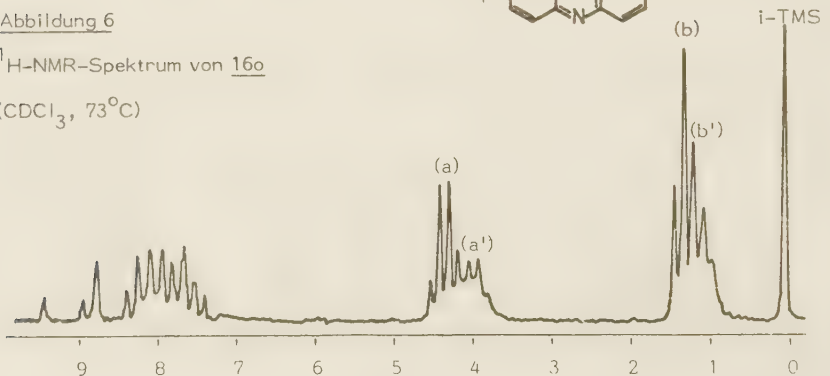


Abbildung 6

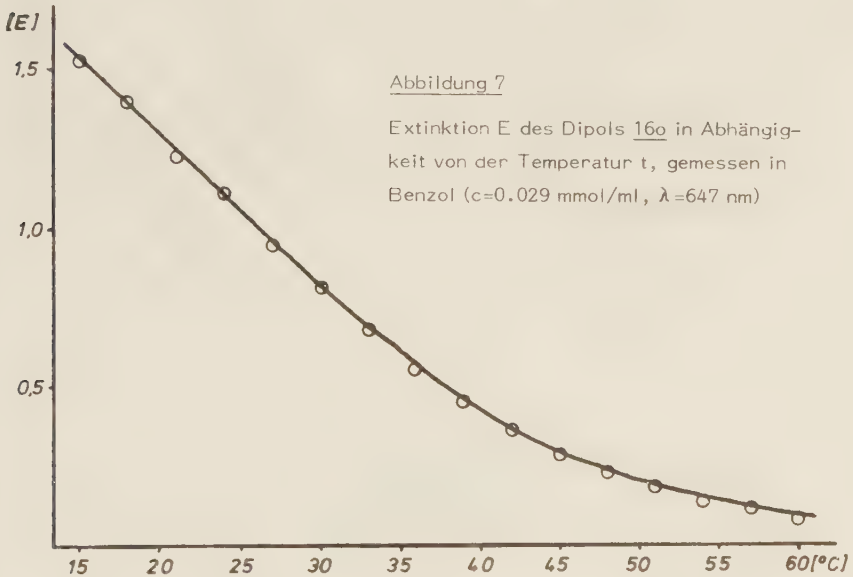
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 16o

(CDCl_3 , 73°C)



2.7.5.4.2. Hochtemperatur-UV-Spektrum von 16o

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen 16o, 29a und Acridin geht auch aus der Messung der Extinktion des längstwelligen Absorptionsmaximums bei verschiedenen Temperaturen deutlich hervor. Wie man in Abbildung 7 sieht, nimmt die Extinktion mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Dieses Phänomen ist reversibel und mehrfach wiederholbar.



2.7.5.5. Ermittlung der Gleichgewichtskonstante K für das Gleichgewicht zwischen 16o, 29a und Acridin

Nach dem bisher vorliegenden Material war es nun interessant, die Gleichgewichtskonstante K für 16o zu bestimmen. Dazu wurde in einer Versuchsreihe (genaue Angaben siehe Experimenteller Teil) 16o in Benzol gelöst und mit verschiedenen Mengen festen Acridins versetzt. Die Extinktionen und Extinktionsänderungen von 6 Lösungen wurden gemessen, die Temperatur betrug 24°C. Nach Rechnung ergibt sich:

$$K = 0.02$$

Mit anderen Worten: bei 24°C ist 16o in Benzol zu etwa 98 % dissoziiert.

2.7.5.6. Oxidation von 16o mit Luftsauerstoff

Obwohl – wie oben gezeigt – 16o bei Raumtemperatur zum größten Teil dissoziiert ist, konnte trotzdem eine Reaktion damit durchgeführt werden: Leitete man einen schwachen Luftstrom zwei Tage durch eine Lösung von 16o in Chloroform, so entfärbte sich die anfangs tiefgrüne Lösung. Nach Aufarbeitung wurde das Acridon 81 in 82 % Ausbeute isoliert (physikalische Daten siehe Tabelle 22).

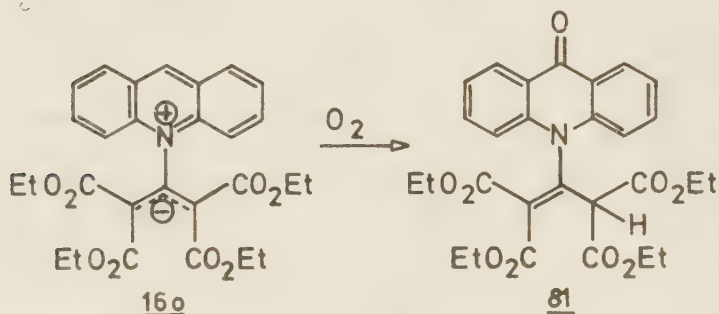


Tabelle 22 Physikalische Daten von 81

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
82-85	0.56 t	1735 1635 1605	252 4.8 385 4.0
	0.93 t 12 H		
	1.36 t		
	3.83 q		
	3.95 q 8 H		
	4.40 q		
	5.46 s 1 H		
	7.40~		
	8.60 m 8 H		

Andere Oxidationsmittel als Luftsauerstoff führten bei obiger Reaktion zu schwer auftrennbaren Produktgemischen, da hierbei offensichtlich auch das mit 16o im Gleichgewicht stehende Allen 29a und das Acridin oxidiert wurden.

2.7.6. Herstellung eines stabilen 2,2-Bis-allyl-zwitterions 83

Wie schon in der Einleitung erwähnt, vermögen elektronenreiche Allene 7a mit Elektrophilen stabile Dipole vom Typ 8 zu bilden (siehe S. 3). Im vorausgehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß bei der Umsetzung elektronenarmer Allene 29 mit Nucleophilen ebenfalls stabile Dipole 16 entstehen. Der Gedanke lag nahe, durch Vereinigung der beiden Allentypen zu bisher noch unbekannten Dipolen zu gelangen, die aus einem Allylkation- und aus einem Allylanionteil aufgebaut sind³¹. Die Umsetzung von 29a mit 82 in Ether führte tatsächlich in 87 % Ausbeute zu dem gelben, an der Luft stabilen 1,4-Dipol 83 (physikalische Daten siehe Tabelle 23).

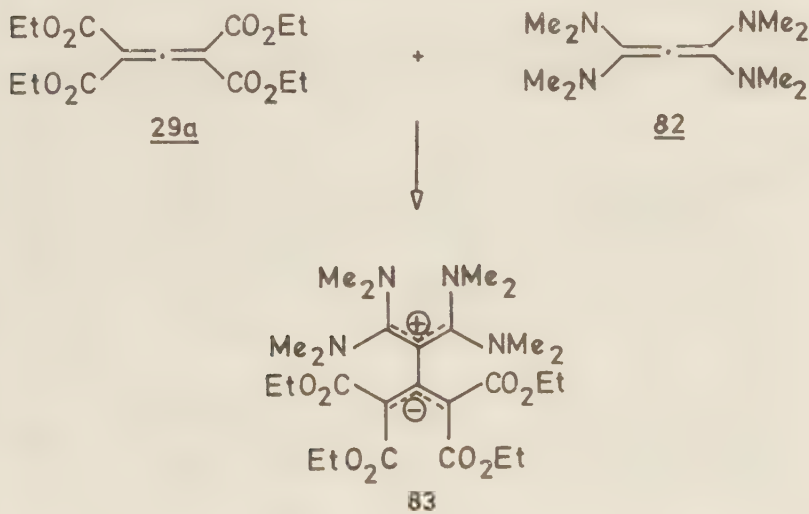
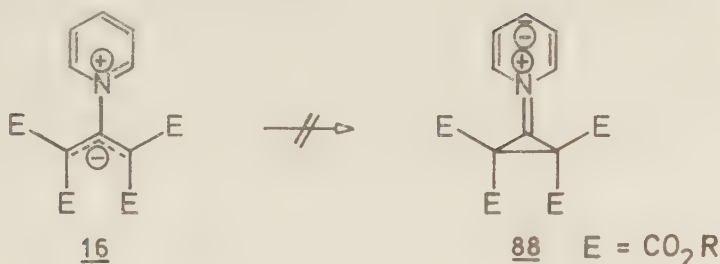


Tabelle 23 Physikalische Daten von 83

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (CHCl ₃) (cm ⁻¹)	UV (Dioxan) λ _{max} (nm, lg ε)
200– 201	1.16 t 12 H 1.22 t 12 H 2.67 s 6 H 2.88 s 12 H 3.31 s 6 H 3.96 q 8 H 4.10 q	1610 1520	355 4.2 420 3.9

ung von 88) äußerst unwahrscheinlich ist.



2.7.7.2. Umsetzung von 29a mit Bis-2,2-(1,3-diphenyl-imidazolidin)-yliden ("Wanzlicks Reagenz")(89)

Stabile Dipole aus nucleophilen Carbenen und Heterokumulenen wurden bereits weiter oben erwähnt (S. 10, Verbindung 24, S. 36, Verbindung 69). Dipole aus nucleophilen Carbenen und elektronenarmen Allenen waren bislang noch unbekannt.

Bei der Einwirkung von 89 auf 29a trat bei Raumtemperatur keine Reaktion ein. Erst bei der Temperatur des siedenden Xylols färbte sich die Lösung rotorange.

Nach Aufarbeitung erhielt man in 68 % Ausbeute den Dipol 90 in großen, orangefarbenen Kuben (physikalische Daten siehe Tabelle 24, S. 56).

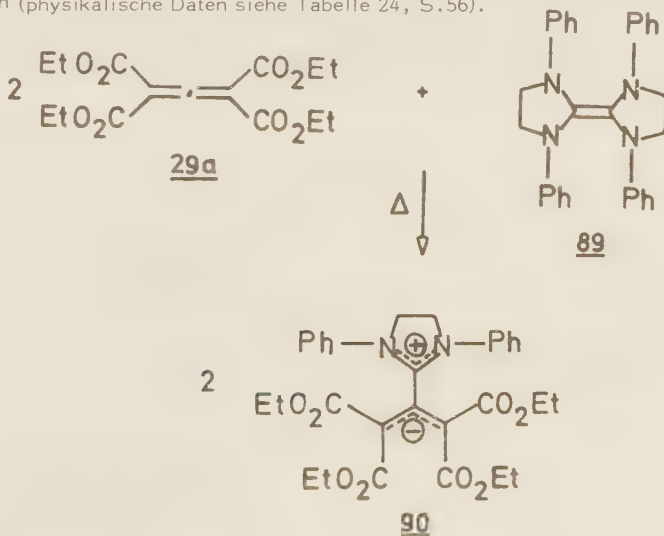


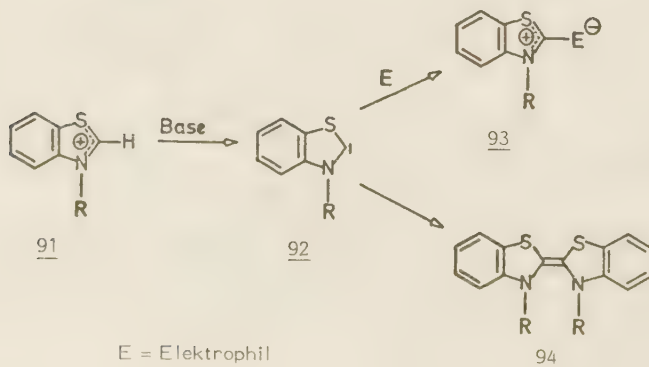
Tabelle 24 Physikalische Daten von 90

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
191	1.11 t 12 H 3.93 q 8 H 4.00 q 8 H 4.43 s 4 H 7.33 s 10 H	1655 1530	254 4.4 326 4.2 442 4.0

Die Struktur von 90 ergibt sich aus den ¹H-NMR-spektroskopischen Daten: Die Signale der Esterprotonen sind (ähnlich wie bei den Dipolen 16) aufgrund der negativen Ladung im Allylsystem gegenüber denen von 29a zu höherem Feld verschoben. Die leichte Aufspaltung des Quartetts der Methylenprotonen dürfte auf Rotationshinderung zurückzuführen sein. Die dipolare Struktur von 90 wird auch durch das ¹³C-NMR-Spektrum belegt (siehe Kapitel 4.3.).

Im Zusammenhang mit dieser Reaktion könnte sich die Frage stellen, ob 89 als Carben reagiert hat, oder ob ein anderer Mechanismus in Betracht gezogen werden muß. Die Kreuzungsexperimente von Lemal¹¹⁰ sowie von Winberg¹¹¹ und Mitarbeitern konnten jedoch deutlich zeigen, daß selbst bei der Temperatur des siedenden Xylols keine Dissoziation von 89 zum "freien" Carben auftritt. Um das Allen 29a mit einem "freien" Carben reagieren zu lassen, müßte dieses erst in situ erzeugt werden. Eine solche Reaktion wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.7.7.3. Umsetzung von 29a mit 3-Methyl-benzthiazolium-perchlorat (91')



Die Behandlung von Benzthiazoliumsalzen 91 mit Basen (z.B. tertiären Aminen) führt zu den nucleophilen Carbenen 92¹¹²⁻¹¹⁴. Diese können dann entweder mit vorhandenen Elektrophilen zu 93 weiterreagieren oder zum Ethylen 94 dimerisieren.

Die Einwirkung von Triethylamin auf 91' in Gegenwart von 29a führte innerhalb einer Minute zu einer tiefroten Lösung, aus der nach Aufarbeitung der 1,3-Dipol 95 in Form roter Prismen isoliert werden konnte (physikalische Daten siehe Tabelle 25).

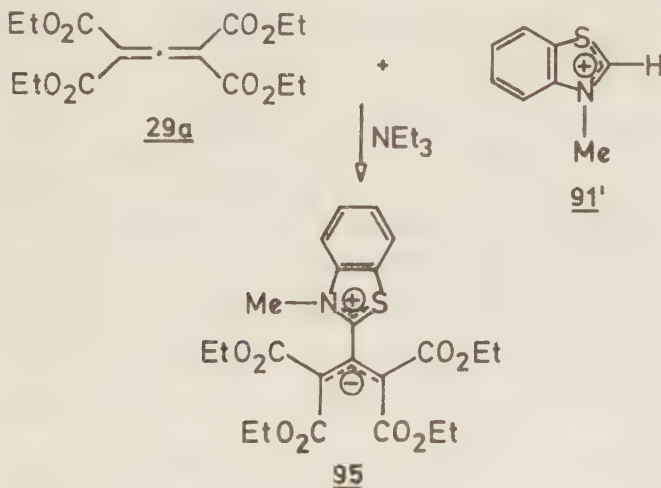


Tabelle 25 Physikalische Daten von 95

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
178	1.21 t 12 H 4.05 q 8 H 4.10 s 3 H 7.76 m 4 H	1665	359 4.3 477 3.6

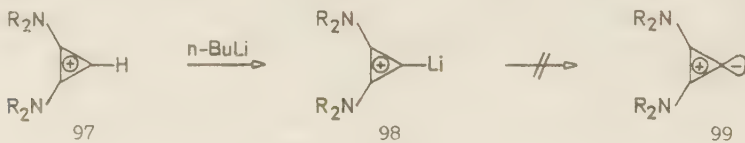
Die Signallage der Esterprotonen im ¹H-NMR-Spektrum von 95 belegt auch hier wieder die dipolare Struktur.

2.7.7.4. Umsetzung von 29a mit Bis-diisopropylamino-cyclopropenylum-perchlorat⁽⁹⁷⁾

Zu den nucleophilen Carbenen müssen auch die Dreiring-carbene 96 gerechnet werden, deren nucleophiler Charakter in der "aromatisierten" Grenzstruktur 96' zum Ausdruck kommt.

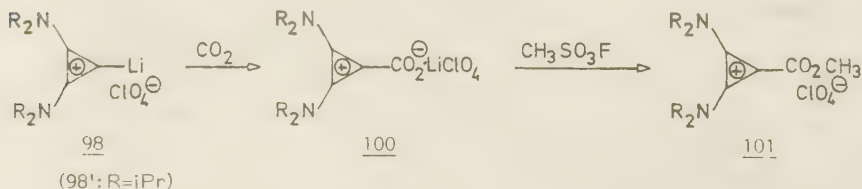


Mehrere Arbeitsgruppen bemühten sich schon um die Synthese von 96, dessen "freie" Existenz bisher jedoch nicht nachgewiesen werden konnte¹¹⁵⁻¹¹⁷. Neuere Untersuchungsergebnisse von Weiss¹¹⁸ und Priesner¹¹⁹ zeigen, daß das durch Deprotonierung von 97 mit n-Butyllithium erhältliche Produkt nicht die von Yoshida¹¹⁷ angegebene Carbenstruktur 99 besitzt, sondern vielmehr als Lithio-Verbindung 98 vorliegt. Allerdings zeigt 98 das gleiche Reaktionsvermögen, wie man es vom Carben



99 erwarten würde – abgesehen von der bisher noch nicht beobachteten Dimerisation zum unbekannten Triäfulvalen¹²⁰, die man in Analogie zur Dimerisation oben besprochener nucleophiler Carbene erwarten sollte.

Die einzige bisher bekanntgewordene Reaktion des Cyclopropen-carbenoids 98 mit



einem Heterokumulen ist die von Priesner¹¹⁹ durchgeführte Umsetzung mit Kohlendioxid, die zu dem instabilen Addukt 100 führte, das anschließend zum hydrolyseempfindlichen Ester 101 alkyliert werden konnte.

Ermutigt durch die wiederholt gemachte Erfahrung, daß das elektronenarme Allen 29a in seiner Reaktivität mit Heterokumulenen gleichzusetzen ist, wurde es mit einer bei -78°C aus 97' und *n*-Buthyllithium bereiteten Lösung von 98' zur Reaktion gebracht. Nach wässriger Aufarbeitung (zur Entfernung von Lithiumperchlorat) wurde der Dipol 102 in 56 % Ausbeute in Form gelber Nadelchen isoliert (physikalische Daten siehe Tabelle 26).

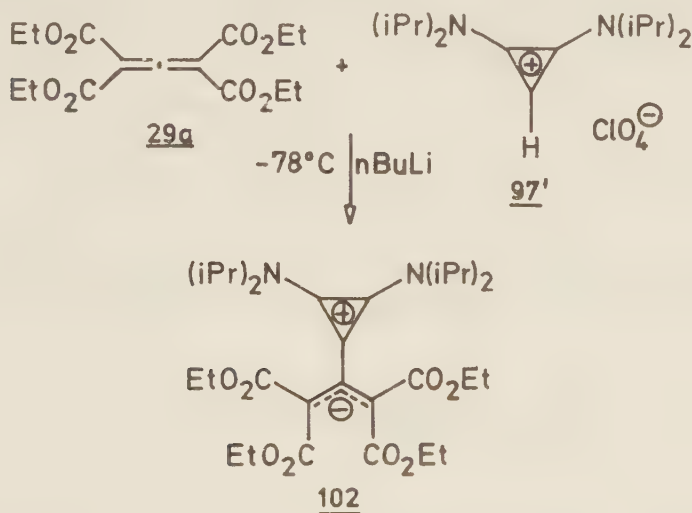


Tabelle 26 Physikalische Daten von 102

Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
150	1.21 t 12 H 1.36 d 24 H 3.80 sept 4 H 4.10 q 8 H	1915 1710 1670	410 4.2

Die Signallage der Esterprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von 102 steht mit der Dipolstruktur in Einklang. Erwähnenswert ist die Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 1915 cm^{-1} , die der Skelettschwingung des Dreirings zugeordnet werden kann. Die Struktur von 102 wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Kapitel 4.3.) gesichert.

2.7.7.5. Ausblick

Die eingangs (siehe S. 54) erwähnte Möglichkeit eines Ringschlusses von 86 (Bildung von 87) nach erfolgter Carbenaddition an das Allen kann nach den bisher vorliegenden Ergebnissen ausgeschlossen werden. Die ideale Stabilisierung der negativen Ladung in den Allylsystemen der Dipole durch die vier Akzeptorsubstituenten steht diesem Ringschluß offenbar im Wege. Würde sich durch eine weniger gute Stabilisierung der negativen Ladung ein anderes Bild ergeben? Dieser Frage soll im nächsten Kapitel nachgegangen werden.

3. Synthesen und Reaktionen elektronenarmer Allene 104, 107 und 112 mit drei, zwei oder einem Akzeptorsubstituenten

3.1. Allgemeines

Die Allene 104 und 112 mit drei und einem Akzeptorsubstituenten wurden neu synthetisiert, 107 war schon bekannt. Mit diesen Allenen wurden jeweils zwei Reaktionen durchgeführt:

- a) Die Umsetzungen mit 4-Dimethylaminopyridin sollten zu stabilen Dipolen analog zu 16 führen, bei denen eine Cyclisierung zu 88 praktisch ausgeschlossen ist (siehe S. 55).
- b) Bei der Reaktion mit "Wanzlicks Reagenz" 89 könnten entweder Dipole analog zu 86 entstehen oder der Ringschluß zum Methylen-cyclopropan (analog zu 87) erfolgen (siehe S. 54). Die Unterscheidung zwischen den Verbindungen 86 und 87 sollte durch den Vergleich ihrer spektralen Daten (besonders der ^{13}C -NMR-Spektren) mit denen der unter a) beschriebenen Dipole möglich sein. (Auch mit der Bildung eines – durch "normale" Carbenaddition an das Allen entstandenen – Methylen-cyclopropan (analog zu 85, S. 54) muß prinzipiell gerechnet werden).

3.2. Herstellung und Reaktionen von 1,2-Butadien-1,1,3-tricarbonsäure-triethyl- ester (104)

3.2.1. Herstellung von 104

Aus dem Keten 15 und dem Phosphorylid 103 wurde in siedendem Benzol das Allen 104 in 51 % Ausbeute erhalten (physikalische Daten siehe Tabelle 27).

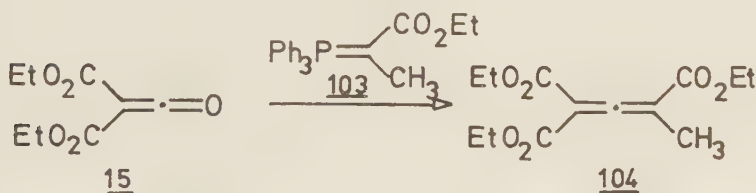


Tabelle 27 Physikalische Daten von 104

Sdp. (°C/Torr)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)
98 5·10 ⁻³	1.21 t 9 H 1.95 s 3 H 4.11 q 6 H	1955 1720

3.2.2. Reaktion von 104 mit 25

Die Elektrophilie von 104 ist deutlich geringer, als die von 29a: Mit Acridin beispielsweise trat zwar die von 160 bekannte leichte Grünfärbung auf, ein stabiles Addukt war jedoch nicht zu isolieren.

Die Umsetzung von 104 mit dem Pyridin 25 in Ether führte zu einem 30 : 70 - Isomeren-
gemisch der beiden Dipole 105 und 105', wie ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen
werden konnte. 105' isomerisiert sich in Lösung zu 105. Dieser Befund deutet auf
einen erheblichen Doppelbindungscharakter zwischen dem C-2 und dem C-3 hin, der
auch durch das ¹³C-NMR-Spektrum (siehe Kapitel 4.3.) belegt wird. Die physika-
lischen Daten von 105 und 105' sind in Tabelle 28 (siehe S. 62) zusammengestellt.

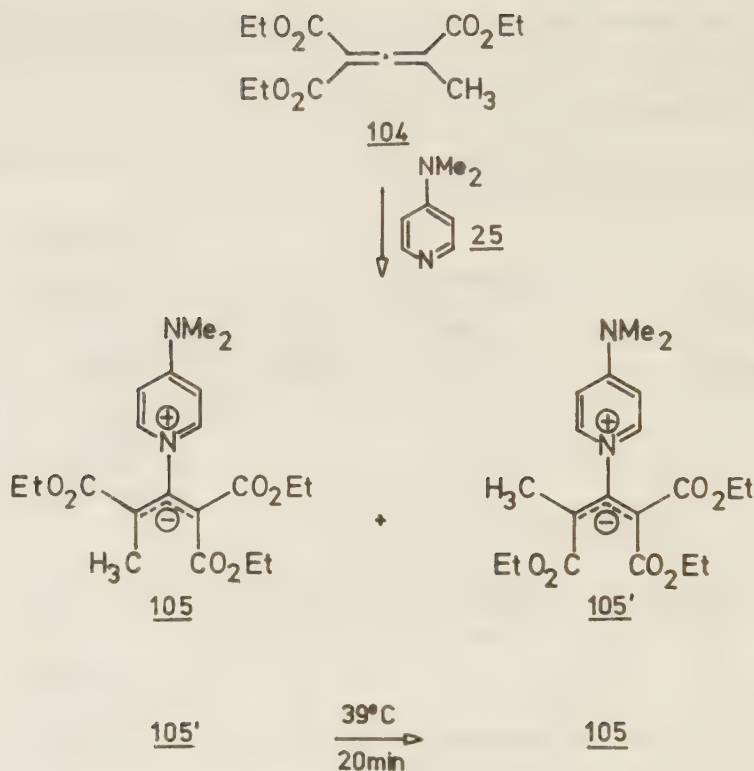


Tabelle 28 Physikalische Daten von 105 (105')

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, log ε)
168	1.08 t 9 H 1.15 t 3 H (1.71 s 3 H) 2.00 s 3 H 3.18 s 6 H (3.22 s 6 H) 3.98 q 6 H 4.03 q 6 H 6.56 d 2 H 8.00 d 2 H	1690 1635	255 4.3 297 4.4 379 3.7

Die Entscheidung zugunsten von 105 als dem stabileren Isomeren gründet sich auf folgende Argumente: Wie das Molekülmodell zeigt, ist die sterische Behinderung der Estergruppen untereinander in 105' größer als in 105. Außerdem sollte die trans-Anordnung der Carbonylgruppen (Abstoßung der negativen Partialladungen) günstiger als die cis-Stellung sein.

3.2.3. Reaktion von 104 mit 89

Die Umsetzung des Allens 104 mit 89 in siedendem Xylol führte zu einer roten Lösung, aus der nach Aufarbeitung der Dipol 106 in Form orangefarbener Plättchen isoliert werden konnte (physikalische Daten siehe Tabelle 29).

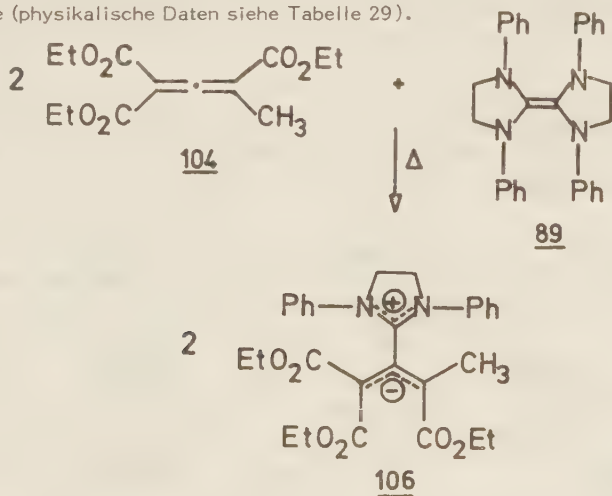


Tabelle 29 Physikalische Daten von 106

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
184- 185	1.12 t 9 H 1.16 t 3 H 1.52 s 6 H 3.96 q 4 H 4.00 q 4 H 4.42 s 4 H 7.33 s 10 H	1650 1600	323 4.2 434 3.8

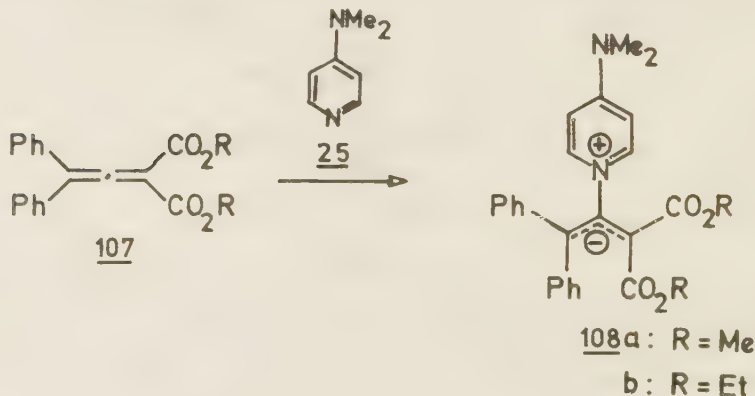
Die Farbigkeit von 106 ist ein deutlicher Hinweis auf die dipolare Struktur, die durch die spektralen Daten belegt wird. Bemerkenswert im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 106 ist Verschiebung des Signals der Methylprotonen gegenüber dem Signal im Spektrum von 105 zu höherem Feld. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in 106 – bedingt durch sterische Effekte – die Methylgruppe in syn-Stellung zum Imidazolidin-System steht.

3.3. Umsetzungen von 3,3-Diphenyl-propadien-1,1-dicarbonsäureestern 107

Allene mit zwei Estergruppen sind aus der Literatur bekannt. Wegen ihrer relativ leichten Zugänglichkeit wurden die erstmals von Lach¹² synthetisierten Allene 107 für die weiteren Umsetzungen gewählt.

3.3.1. Umsetzungen von 107 mit 25

Die Umsetzungen von 107 mit dem Pyridin 25 in Ether führten zu den gelben, stabilen Dipolen 108 (physikalische Daten siehe Tabelle 30).



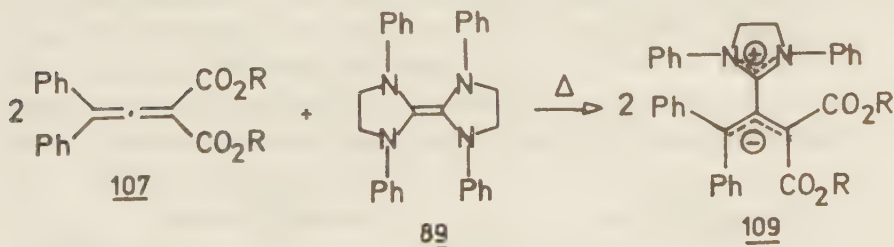
Die in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 108 festzustellende Hochfeldverschiebung der Esterprotonensignale gegenüber denen von 107 belegt die dipolare Struktur von 108 ebenso wie die Tieffeldverschiebung des Protonensignals der Dimethylaminogruppe relativ zu dem von 25.

Tabelle 30 Physikalische Daten der Dipole 108

Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
<u>108 a</u>	171- 172	3.13 s 6 H 3.43 s 6 H 6.46 d 2 H 7.15- 7.35 m 10 H 8.20 d 2 H	1685 1635	260 4.4 301 4.4 403 3.5
<u>108 b</u>	181- 182	1.06 t 6 H 3.12 s 6 H 3.90 q 4 H 6.41 d 2 H 7.10 m 10 H 8.13 d 2 H	1685 1635	258 4.5 300 4.0

3.3.2. Umsetzungen von 107 mit 89

Die Umsetzungen von 107 mit 89 in siedendem Xylol führten zu schwarzvioletten Lösungen, aus denen nach dem Abkühlen die Dipole 109 als fast schwarze Kuben auskristallisierten (physikalische Daten siehe Tabelle 31, S. 66).



a: R = Me

b: R = Et

Tabelle 31 Physikalische Daten der Dipole 109

Verb.	Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
<u>109 a</u>	265– 266	2.88 s 3 H 3.71 s 3 H 4.00– 4.50 m 4 H 6.77– 7.33 m 20 H	1655 1585	259 4.4 290 4.3 482 3.6
<u>109 b</u>	250	0.87 t 3 H 1.08 t 3 H 3.27 q 2 H 4.08 q 2 H 4.00– 4.50 m 4 H 6.77– 7.34 m 20 H	1655 1570	260 4.4 300 4.3 488 3.5

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 109 sind komplexer als die von 108: Im Spektrum von 109a erscheinen für die Protonen der Methylestergruppen zwei gleich große Singulets, die Protonen der Ethylestergruppen von 109b tragen mit zwei Triplets und zwei Quartetts zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei. Dieses Phänomen läßt verschiedene Deutungen zu:

- Die Dipole 109 liegen in Lösung im Gleichgewicht mit ringgeschlossenen Produkten (analog zu 87, S. 54) vor.
- Die Barriere der Rotation um die C-1/C-2-Bindung ist so groß, daß die Protonensignale der Estergruppen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheidbar werden.
- Die Substanzen haben nicht die vorgeschlagene Struktur 109.

Um den Fall c) ausschließen zu können, wurde 109a mit Tetrafluorborssäure behandelt. Im isolierten Produkt 110 (physikalische Daten siehe Tabelle 32) liefern die Protonen

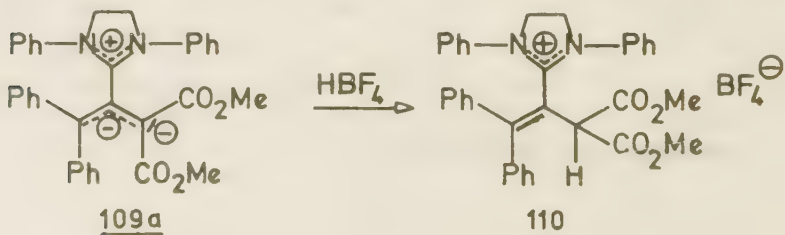


Tabelle 32 Physikalische Daten von 110

Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
179– 181	3,38 s 6 H 4,50 s 4 H 4,57 s 1 H 6,83– 7,37 m 20 H	1740 1585	304 3.15

der Estergruppen im ¹H-NMR-Spektrum lediglich ein Signal. Da 110 nur aus 109a entstanden sein kann, muß 109a in Lösung zumindest im Gleichgewicht vorliegen.

Um zwischen den Fällen a) und b) unterscheiden zu können, mußte die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von 108a und 109a untersucht werden:

Für den Fall a) müßte im Hochtemperaturspektrum von 109a eines der beiden Signale verschwinden (Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen 109a und dem zu 87 analogen Produkt).

Für den Fall b) müßten die Signale der Methylesterprotonen im Hochtemperaturspektrum von 109a koaleszieren (Überwindung der Rotationsbarriere um die C-1/C-2-Bindung), während im Tieftemperaturspektrum von 108a nun zwei Signale auftreten sollten (Einfrieren der Rotation um die C-1/C-2-Bindung).

Genau dies wird beobachtet (siehe Abbildung 8, S. 68): Im Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektrum von 109a (in D₆-DMSO) tritt bei etwa 62°C Koaleszenz der Signale für die Methylesterprotonen ein. Bei 128°C ist das Signal scharf. Im Tieftemperaturspektrum von 108a (in CDCl₃) sind bei -50°C zwei Signale festzustellen. Die Koaleszenztemperatur liegt hier bei etwa -28°C.

Bei den Verbindungen 109 handelt es sich also – genau wie bei 108 – um Dipole; nur ist bei 109 (bedingt durch sterische Effekte) die Barriere der Rotation um die C-1/C-2-Bindung größer als bei 108.

3.3.3. Ausblick

Die Umsetzung von 107 mit 89 hatte zu einem stabilen Dipol 109 und nicht zum Methylen-cyclopropan geführt. Bei einem Allen mit nur einem Akzeptorsubstituenten sollte die Neigung zur Ausbildung eines stabilen Dipols noch geringer, die Tendenz zum Ringschluß jedoch größer sein als bei 107.

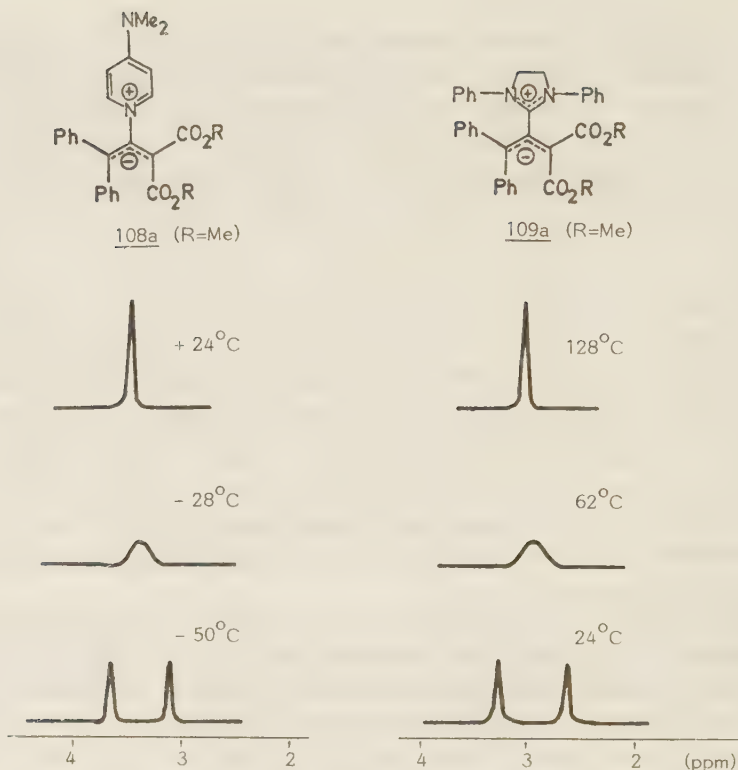


Abbildung 8 Tief- und Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren der Dipole **108a** (in CDCl_3) und **109a** (in D_6 -DMSO)

3.4. Synthese und Umsetzungen von 1,1-Diphenyl-1,2-pentadien-3-carbonsäure-ethylester (112)

3.4.1. Herstellung von 112

Allene mit einer Estergruppe als Akzeptorsubstituent sind aus der Literatur bekannt (siehe S. 5). Durch Umsetzung des Phosphorylids **111** mit Diphenylketen konnte das neue Allen **112** in 75 % Ausbeute gewonnen werden (physikalische Daten siehe Tabelle 33).

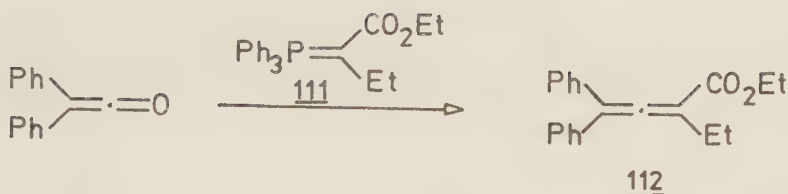
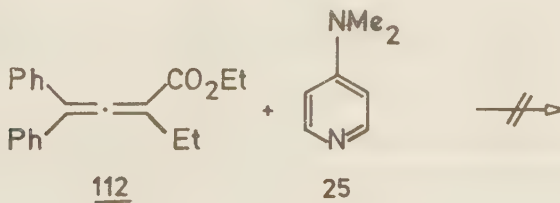


Tabelle 33 Physikalische Daten von 112

Sdp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (Film) (cm ⁻¹)
Öl	1.12 t 3 H 1.25 t 3 H 2.45 q 2 H 4.23 q 2 H 7.35 s 10 H	1940 1715 1595

3.4.2. Umsetzung von 112 mit 25

Die gegenüber 107 abgeschwächte Elektrophilie von 112 machte sich bei der Umsetzung mit 4-Dimethylaminopyridin (25) deutlich bemerkbar: Weder bei Raumtemperatur in Ether, noch bei der Temperatur des siedenden Benzols wurde eine Reaktion der beiden Komponenten beobachtet.

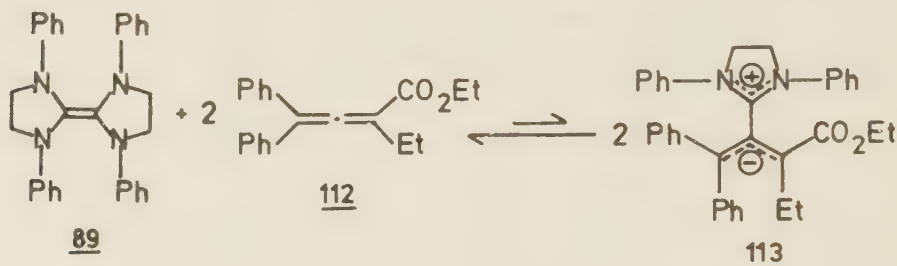


3.4.3. Umsetzung von 112 mit 89

Bei der Einwirkung von 89 auf das Allen 112 in siedendem Xylol entstand innerhalb einer halben Stunde eine schwarzgrüne Lösung. Beim Abkühlen verschwand die grüne

Farbe allmählich, trat beim Erhitzen jedoch wieder auf. Nach dem Einengen der Lösung blieb ein gelbes Öl zurück, das chromatographisch aufgetrennt wurde. Dabei konnte 112 in fast quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden. Neben Spuren von 89 wurde hauptsächlich dessen Oxidationsprodukt, das 1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-on (identifiziert durch Schmelzpunkt¹²¹ und Analyse) isoliert.

Die tiefgrüne Farbe, die bei dieser Reaktion auftritt, ist vermutlich auf den Dipol 113 zurückzuführen. Dieser wird bei hoher Temperatur in geringer Konzentration



Allene aufgrund geringer Abschirmung im ^{13}C -NMR-Spektrum bei sehr tiefem Feld¹²⁴. Die Aussagen der grundlegenden theoretischen Studien von Runge und Firl über "Näherungsansätze zur semiempirischen Berechnung ^{13}C -chemischer Verschiebungen von Allenen"¹²⁵ wurden von den Autoren auch experimentell überprüft, wobei eine Fülle ^{13}C -NMR-spektroskopischer Daten für Allene zusammengetragen wurde¹²⁶. Die berechneten und beobachteten Verschiebungen komplexer Allene mit verschiedenartigen Substituenten zeigten dabei gute Übereinstimmung. In der Tabelle 34 sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen (im folgenden kurz ^{13}C -NMR-Daten genannt) einiger Allene zusammengestellt.

Tabelle 34 ^{13}C -NMR-Daten der Allene $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$ (11, 29a, 104, 107, 112)
(in ppm rel. zu TMS)

Verb.	R^1	R^2	R^3	R^4	C-1	C-2	C-3	Lit.
<u>11n</u>	H	H	H	H	73.5	212.6	73.5	127
<u>11o</u>	Me	Me	Me	Me	91.6	200.0	91.6	127
<u>11p</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	112.5	208.3	112.5	128
<u>11q</u>	Ph	Ph	Ph	CO_2Me	114.8	214.5	105.3	126
<u>11a</u>	H	H	H	CN	80.7	218.6	67.4	126
<u>11q'</u>	H	CO_2Me	H	CO_2Me	92.1	219.7	92.1	126
<u>11m</u>	Ph Ph Ph Ph $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$		CO_2Me	CO_2Me	119.9	221.9	102.0	21
<u>112</u>	Ph	Ph	Et	CO_2Et	113.8	211.3	104.9	
<u>107</u>	Ph	Ph	CO_2Et	CO_2Et	116.4	216.5	99.7	
<u>104</u>	Me	CO_2Et	CO_2Et	CO_2Et	102.3	220.9	99.9	
<u>29a</u>	CO_2Et	CO_2Et	CO_2Et	CO_2Et	102.5	227.4	102.5	

Der Einfluß von Akzeptorsubstituenten – man beachte den starken Effekt der Cyan-
gruppe in 11a – auf die Lage des Signals für das C-2 (Tiefeldverschiebung) wird
bei den neuen, mit drei und vier Estergruppen ausgestatteten Allenen 104 und 29a
besonders deutlich. Der Wert von 227.4 ppm, der für das C-2 von 29a ermittelt wird,
ist unseres Wissens der niedrigste, der für ein ungeladenes und nicht an ein Hetero-
atom gebundenes Kohlenstoffatom bisher gefunden wurde.

Sämtliche ^{13}C -NMR-Daten der Allene 104 und 29a sind in der Abbildung 9 (siehe S. 72)
aufgeführt.

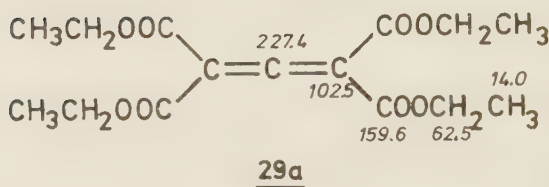
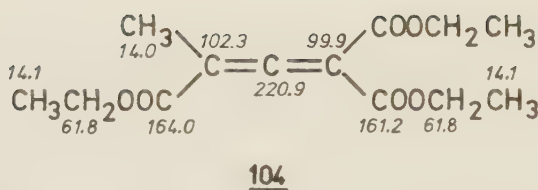


Abbildung 9 ^{13}C -NMR-Daten der Allene 104 und 29a (in ppm rel. zu TMS)

4.3. ^{13}C -NMR-Spektren einiger "Allendipole"

In Abbildung 10 (siehe unten) sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Pyridin (114) und Pyridinium-tetrafluoroborat (115) ¹²⁹ denen des Dipols 16a gegenübergestellt.

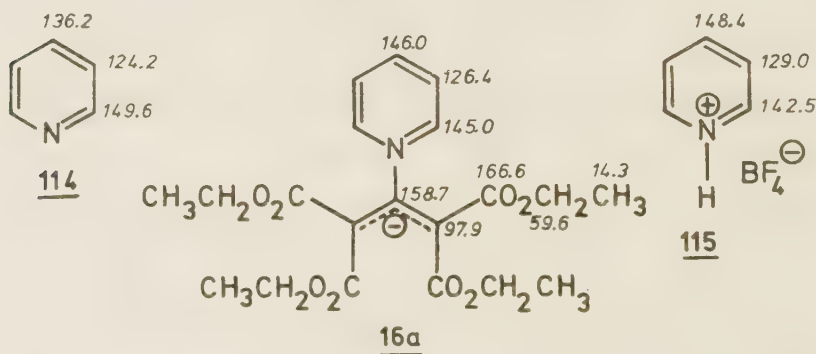


Abbildung 10 ^{13}C -NMR-Daten von 114, 115 und 16a (in ppm rel. zu TMS)

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der einzelnen C-Atome in 114, 115 und 16a bringt den Dipolcharakter von 16a erneut zum Ausdruck. Gleiches gilt für den Dipol 16b, dessen ^{13}C -chemische Verschiebungen in Abbildung 11 denen von 25 und 116 gegenübergestellt worden sind.

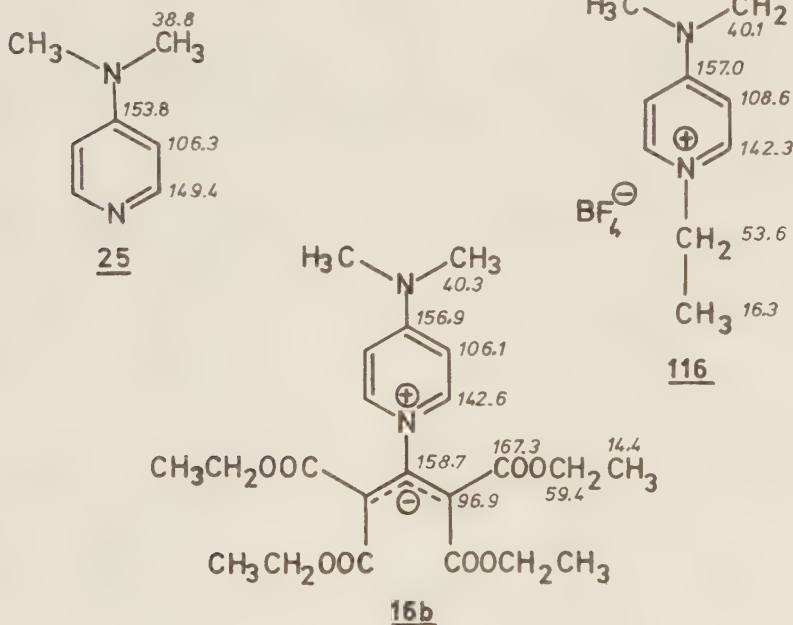


Abbildung 11 ^{13}C -NMR-Daten von 25, 116 und 16b (in ppm rel. zu TMS)

Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Allylanionenteile von 16a und 16b mit einem entsprechenden Alkalimetall-propenid ist wegen der Schwerlöslichkeit dieser Salze nicht möglich. Aus der Literatur sind jedoch die ^{13}C -NMR-Daten des Allylanions 117 bekannt¹³⁰ (Abbildung 12). Ein Vergleich dieser Daten mit denen des Allens 11n (siehe Tabelle 34, S. 71) läßt eine Verschiebung des Signals für das C-1/C-3 von 117 gegenüber dem von 11n um 20.7 ppm zu höherem Feld erkennen. Vergleicht man dagegen die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Dipole 16a und 16b (Abbildungen 10

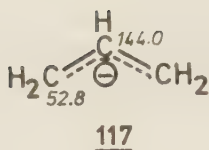


Abbildung 12

^{13}C -NMR-Daten von 117
(in ppm rel. zu TMS)

und 11, S. 72 und 73) mit denen des Allens 29a (Abbildung 9, S. 72), so stellt man Hochfeldverschiebungen der Signale für das C-1/C-3 von 16a und 16b gegenüber dem von 29a um lediglich 4.6 bzw. 5.6 ppm fest. Diese gegenüber 11n/117 wesentlich kleinere Verschiebung ist auf den -M-Effekt der Estergruppen in 16a und 16b zurückzuführen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 102 (Abbildung 13), dem zum Vergleich das des Cyclopropenyliumperchlorats 97' beige stellt ist, fällt auf, daß das Signal des C-2 anders als bei 16a und 16b verschoben ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der unmittelbare Bindungspartner des C-2 in 102 kein Stickstoff- sondern ein Kohlenstoffatom ist.

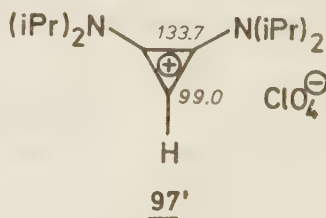
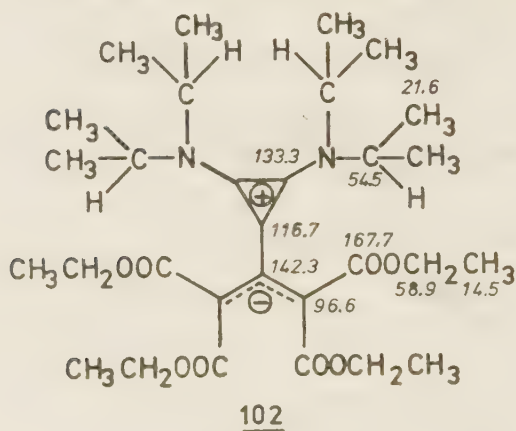


Abbildung 13 ^{13}C -NMR-Daten von 102 und 97' (in ppm rel. zu TMS)

Sehr aufschlußreich ist die Gegenüberstellung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der 4-Dimethylaminopyridin-Allen-Dipole 16b, 105 und 108b einerseits (Abbildung 14, linke Spalte) sowie der Imidazolidin-Allen-Dipole 90, 106 und 109b andererseits (Abbildung 14, rechte Spalte). Im Spektrum von 90 erscheint das Signal für das

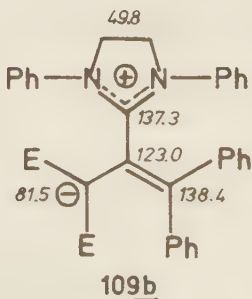
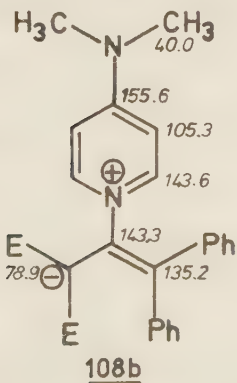
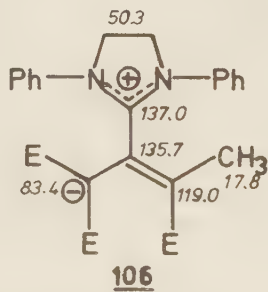
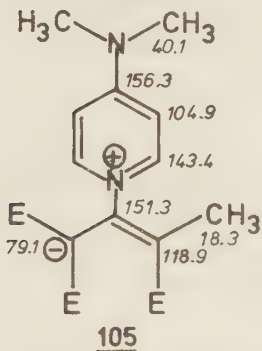
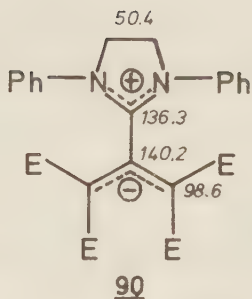
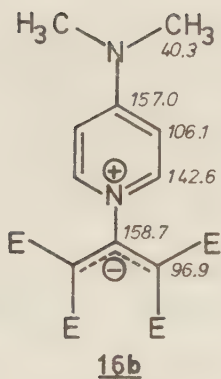


Abbildung 14 ^{13}C -NMR-Daten der Dipole 16b, 90, 105, 106, 108b, 109b ($\text{E}=\text{CO}_2\text{Et}$)
(in ppm rel. zu TMS)

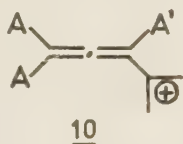
C-1/C-3 zu ähnlich hohem Feld verschoben wie bei 16b. Bei den Dipolen 105 und 106 wird deutlich, daß die negative Ladung fast ausschließlich am C-1 lokalisiert ist, während die chemische Verschiebung des C-3 der eines olefinischen Kohlenstoffatoms entspricht¹³¹ (in den Formeln der Abbildung 14 ist dieser Tatsache durch das Anschreiben einer Doppelbindung zwischen dem C-2 und C-3 Rechnung getragen). An diesem Bild ändert sich beim Übergang zu den Dipolen 108b und 109b prinzipiell nichts mehr.

Die Ähnlichkeit, die die ¹³C-Spektren der Verbindungspaare 16b/90, 105/106 und 108b/109b in den jeweiligen Allylsystemen zeigen, ist ein zusätzlicher Beweis für die dipolare Struktur der Imidazolidin-Allen-Addukte.

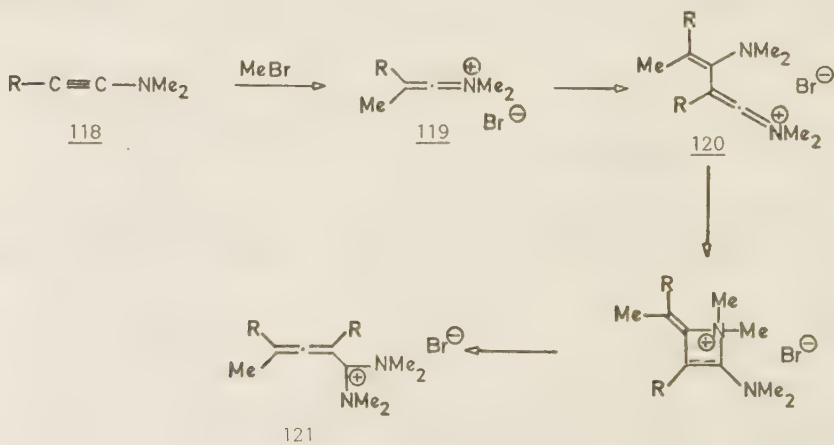
5. Ein "elektronenarmes Allen" aus einem donor-akzeptor-substituierten Butatrien

5.1. Allgemeines

In der Einleitung (siehe S. 4) wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine Verbindung des Typs 10 der Klasse der elektronenarmen Allene zuzurechnen wäre.

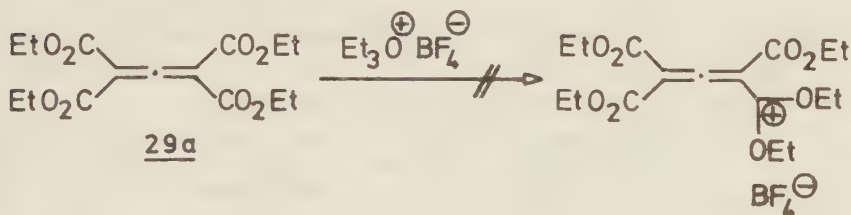


Ähnliche Verbindungen (121) erhielten Fuks und Viehe¹³² neben anderen Produkten

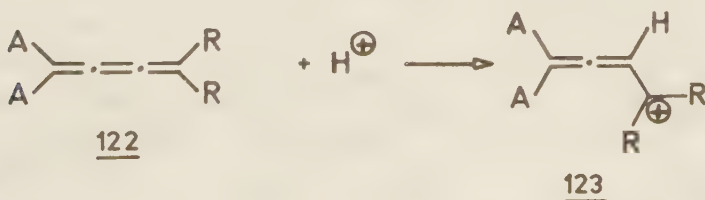


bei der Umsetzung von Inaminen 118 mit Methylbromid. Hierbei wird zunächst das Keteniminiumsalz 119 gebildet, das dann mit weiterem 118 zu 120 reagiert, aus dem durch intramolekulare N-Alkylierung und Cyclobuten-Ringöffnung das Allen-amidiniumsalz 121 entsteht. Bei 121 handelt es sich in obigem Sinne um ein Allen mit einem Akzeptorsubstituenten.

Ein möglicher Weg zu 10 wäre die Alkylierung von 29a. 29a reagiert jedoch nicht mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat.



Der Verzicht auf den Akzeptorsubstituenten A' in 10 eröffnet einen Ausweg: Die Alkylierung oder Protonierung eines Butatriens 122 müßte zu 123 führen, wobei Substituenten R wie z.B. OR oder NR₂ eine Stabilisierung der positiven Ladung bewirken sollten. Ein donor-akzeptor-substituiertes Butatrien wäre daher die ideale

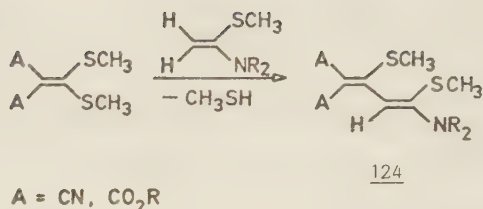


Ausgangsverbindung für die Herstellung von 123. Solche Verbindungen waren bisher noch nicht bekannt. Im folgenden soll ihre Synthese beschrieben werden.

5.2. Synthesen donor-akzeptor-substituierter Butadiene 128 und 130

Als Ausgangsverbindungen für donor-akzeptor-substituierte Butatriene bieten sich entsprechend substituierte Butadiene 124 an, die von Gompper und Elser¹³³ beschrie-

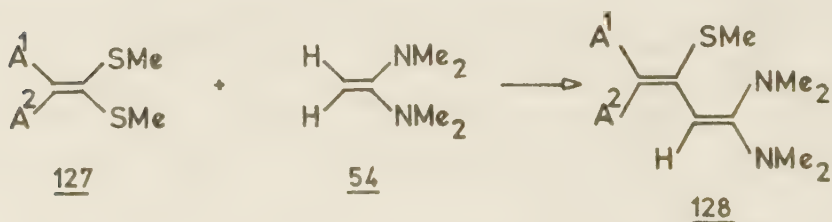
ben wurden.



Aus 124 könnte nach der Methode von Trost und Salzmann¹³⁴, die aus 125 durch Erhitzen in Xylol das Ethylen 126 erhielten, durch Oxidation und Thermolyse des gebildeten Sulfoxids das entsprechende Butatrien gebildet werden.



Störend bei 124 war allerdings die Methylmercaptogruppe am C-4, die bei einer Oxidation möglicherweise ebenfalls in die Methyl-sulfonylgruppe umgewandelt werden könnte. Daher mußten zunächst neue Butadiene hergestellt werden: Durch Einwirkung des Ketenaminals 54 auf die Ketenmercaptale 127¹³⁵ entstanden die Butadiene 128 in 60-80 % Ausbeute (physikalische Daten siehe Tabelle 35).

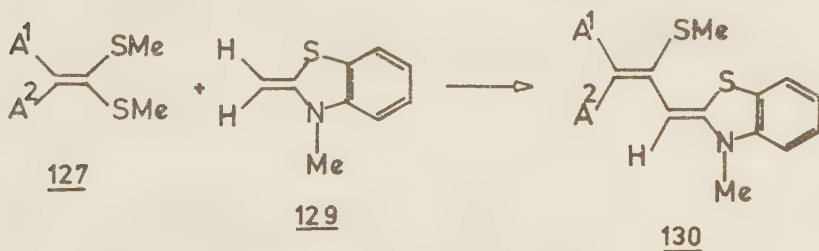


	a	b	c
A ¹	CO ₂ Me	CN	CN
A ²	CO ₂ Me	CN	CO ₂ Me

Tabelle 35 Physikalische Daten der Butadiene 128

Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
<u>128a</u>	113– 114	2.26 s 3 H 2.85 s 12 H 3.68 s 6 H 4.55 s 1 H	1685 1600	417 4.1
<u>128b</u>	153	2.43 s 3 H 3.06 s 12 H 4.33 s 1 H	2185 2160 1560	302 4.2 407 4.5
<u>128c</u>	148– 149	2.40 s 3 H 2.98 s 12 H 3.63 s 3 H 4.60 s 1 H	2160 1650 1575	307 4.1 412 4.1

Die generelle Anwendbarkeit dieser Reaktion konnte auch durch die Umsetzung des 2-Methylen-benzthiazolins 129¹³⁶ mit 127 zu 130 gezeigt werden. Die Butadiene 130 zeichnen sich durch kräftige Farben und hohe Extinktionskoeffizienten beim längst-welligen Absorptionsmaximum aus (physikalische Daten siehe Tabelle 36, S. 80).



	a	b	c
A ¹	CO ₂ Me	CN	CN
A ²	CO ₂ Me	CN	CO ₂ Me

Tabelle 36 Physikalische Daten der Butadiene 130

Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
<u>130a</u>	148- 150	2.41 s 3 H 3.51 s 3 H 3.81 s 6 H 6.85- 7.53 m 5 H	1720 1675	277 3.9 326 3.7 453 4.6
<u>130b</u>	196- 197	2.66 s 3 H 3.70 s 3 H 6.33 s 1 H 7.11- 7.80 m 4 H	2197	292 3.8 338 3.6 473 4.8
<u>130c</u>	218	2.61 s 3 H 3.70 s 3 H 3.81 s 3 H 7.23- 7.80 m 5 H	2180 1670	293 3.8 344 3.5 481 4.9

5.3. Oxidation des Butadiens 128c

Die Oxidation von 128c gelang mit m-Chlor-perbenzoesäure; in 66 % Ausbeute entstand das Sulfoxid 131 (physikalische Daten siehe Tabelle 37).

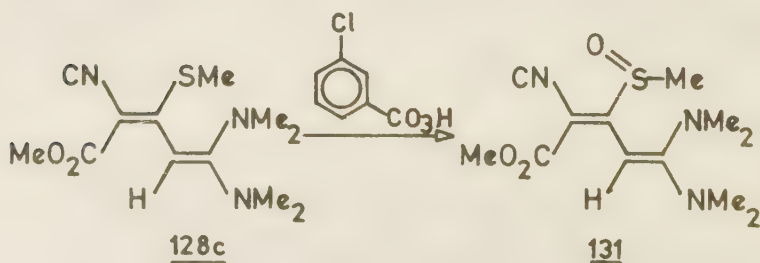
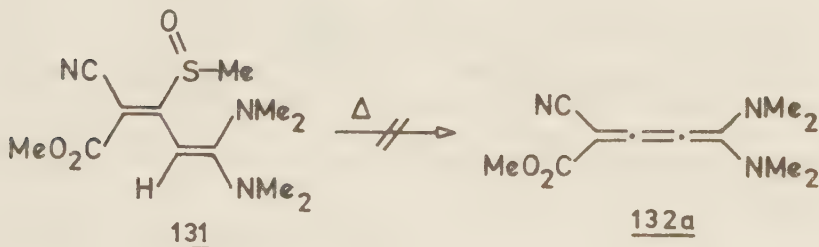


Tabelle 37 Physikalische Daten von 131

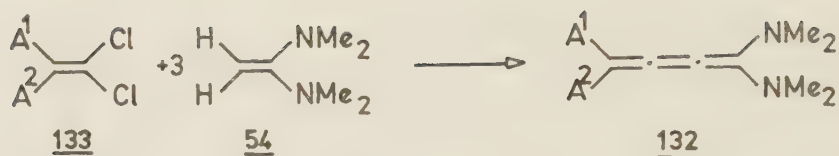
Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
182	2.81 s 3 H 3.15 s 12 H 3.71 s 3 H 5.50 s 1 H	2170 1655 1595	285 3.6 410 4.3

Versuche, durch Thermolyse von 131 in siedendem Xylol das Butatrien 132a herzustellen, schlugen fehl: 131 wurde unverändert zurückgewonnen.



5.4. Donor-akzeptor-substituierte Butatriene 132

Wesentlich reaktiver als die Ketenmercaptale 127 sind die aus ihnen herstellbaren Ketendichloride 133¹³⁷. Die Umsetzungen von 133 mit dem Ketenaminal 54 in Gegenwart starker Basen (wie z.B. Pyridin oder Natriumhydrid) führten zu schwer trennbaren Produktgemischen. Wurde jedoch die dreifache Menge von 54 in wasserfreiem Ether vorgelegt und das Ketendichlorid dazugegeben, so erhielt man nach Aufarbeitung in über 50 % Ausbeute die donor-akzeptor-substituierten Butatriene 132 (physikalische Daten siehe Tabelle 38, S. 82).

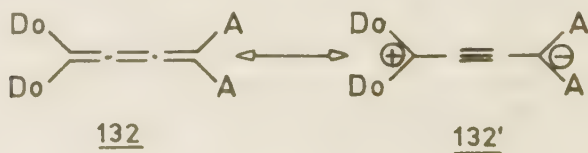


	a	b
A ¹	CN	CO ₂ Me
A ²	CO ₂ Me	CO ₂ Me

Tabelle 38 Physikalische Daten der Butatriene 132

Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) λ _{max} (nm, lg ε)
<u>132a</u>	129– 130	3.14 s 12 H 3.68 s 3 H	2195 2130 1665	271 3.9 377 4.6
<u>132b</u>	166	3.16 s 12 H 3.70 s 6 H	2125 1700 1630	270 3.9 377 4.7

Die spektroskopischen Daten von 132 zeigen bemerkenswerte Abweichungen von denen bekannter Butatriene die sich nur erklären lassen, wenn man der Grenzstruktur 132' erhebliches Gewicht beimißt:



In den IR-Spektren von 132a und 132b erscheint eine scharfe, intensive Kumulen-Bande bei 2130 bzw. 2125 cm^{-1} . Das ist ein Wert wie er bei En-inen gefunden wird¹³⁸. Butatriene zeigen normalerweise im IR-Spektrum eine Bande bei etwa 2030 cm^{-1} ^{139,140}. In den ^1H -NMR-Spektren erscheint das Signal für die Protonen der Dimethylaminogruppe bei wesentlich tieferem Feld (3.14 bzw. 3.16 δ) als im vergleichbaren Ketenaminal 54 (2.5 δ). Das Signal für die Methylesterprotonen ist gegenüber dem Protonensignal im Ketendichlorid 133 um 0.24 δ zu höherem Feld verschoben. Auch daraus leitet sich die Annahme ab, daß 132' für den Grundzustand von Bedeutung ist.

Noch deutlicher sichtbar wird der hohe Anteil der Grenzstruktur 132' am Grundzustand durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von 132b (siehe Abbildung 15) mit denen bekannter Butatriene $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$ (134) (siehe Tabelle 39).

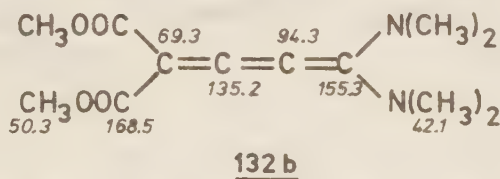


Abbildung 15 ^{13}C -NMR-Daten von 132b (ppm rel. zu TMS)

Tabelle 39 ^{13}C -NMR-Daten einiger Butatriene $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$ (134)
(ppm rel. zu TMS; 134c: $\text{R}=\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$)

Verb.	R^1	R^2	R^3	R^4	C-1	C-2	C-3	C-4	Lit.
<u>134a</u>	H	H	H	H	118.0	171.1	171.1	118.0	141
<u>134b</u>	Ph	Ph	Ph	Ph	122.5	152.0	152.0	122.5	141
<u>134c</u>	SR	SR	SR	SR	106.0	147.6	147.6	106.0	140
<u>134d</u>	Cl	Cl	Cl	Cl	104.3	150.8	150.8	104.3	142
<u>134e</u>	H	H	H	OEt	76.6	166.5	136.2	128.5	141

Das Signal des C-1 von 132b (69.3 ppm) ist – bedingt durch die negative Partialladung – zu hohem Feld verschoben. Andererseits findet sich das Signal des C-4 mit einem

Wert von 155.3 ppm bei sehr tiefem Feld. C-2 und C-3 in 132b sind jeweils entgegengesetzt zu C-1 und C-4 polarisiert. Ähnliches wird im ^{13}C -NMR-Spektrum des donor-substituierten Butatriens 134e (siehe Tabelle 39) beobachtet.

5.5. Herstellung des "elektronenarmen Allens" 135 aus 132b

Bemerkenswert ist die äußerst geringe Neigung der neuen Butatriene 132 Cycloadditionen einzugehen. Selbst mit Isobenzofuran in siedendem Xylol war keine Reaktion zu beobachten. Die Protonierung mit Tetrafluorborsäure führte dagegen zum schwerlöslichen Allen-amidiniumsalz 135 (physikalische Daten siehe Tabelle 40).

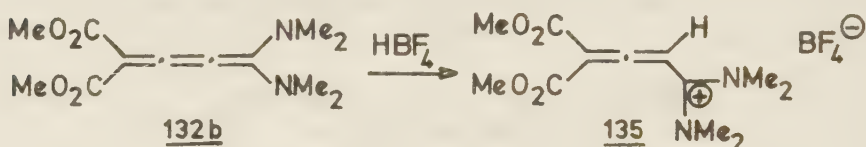


Tabelle 40 Physikalische Daten von 135

Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CHCl_3) λ_{max} (nm, lg ϵ)
272- 273	3.15 s 12 H 3.86 s 6 H 6.83 s 1 H	1750 1735 1630	219 4.1 278 3.5

Bei 135 scheint es sich um kein elektronenarmes Allen zu handeln, da es im IR-Spektrum keine Bande bei 1950 cm^{-1} aufweist. Fuks und Viehe hatten im Spektrum des Allen-amidiniumsalzes 121 (siehe S. 76) in diesem Bereich eine äußerst schwache, allerdings nur bei sehr hohen Konzentrationen sichtbare Bande gefunden. Die im IR-Spektrum von 132b schwach erkennbare Absorptionsbande des Amidiniumsystems bei 1630 cm^{-1} ist im Spektrum von 135 deutlich ausgeprägt.

Enttäuschend verliefen Versuche 135 mit Nucleophilen umzusetzen. Mit 4-Dimethylaminopyridin oder mit "Wanzlicks Reagenz" 89 wurde weder in siedendem Tetrahydrofuran, noch in siedendem Xylol eine Addition beobachtet.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Geräte

¹H-Kernresonanzspektrometer A 60 und EM 360 (Hersteller Varian)

¹³C-Kernresonanzspektrometer XL 100-15, FT-Zusatz S 124 XL (Hersteller Varian)

(alle Kernresonanzspektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und Modell 157 (Routinemessungen)

(Hersteller Perkin Elmer)

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 C (Hersteller Zeiss)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Fa. E. Merck verwendet. Abmessungen der verwendeten Säulen:

Säule A: Länge 50 cm, Durchmesser 2 cm

Säule B: Länge 80 cm, Durchmesser 3.5 cm

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften^{143,144}

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert

1) Versuche zur Hydridabspaltung aus Propeniden (zu S.6)

Zu 0.45 g (3.0 mmol) Kalium-1,1,3,3-tetracyano-propenid³² in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter Rühren bei Raumtemp. 1.03 g (3.0 mmol) Trityl-perchlorat in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Von der nach beendeter Zugabe entstandenen Lösung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Im Bereich bei 1950 cm^{-1} zeigte sich keine Absorptionsbande. Auch beim Erhitzen der Lösung unter Rückfluß wurde keine Allenbildung beobachtet.

Analog dazu wurde ein Versuch mit 0.36 g (1.0 mmol) Natrium-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid³³ und 0.34 g (1.0 mmol) Tritylperchlorat unternommen. Außerdem wurden Umsetzungen in den Lösungsmitteln Acetonitril und Xylol sowohl bei Raumtemp. als auch beim Sdp. des jeweiligen Lösungsmittels durchgeführt. In keinem der durchgeführten Versuche wurde Allenbildung beobachtet.

2) Umsetzung von Bis-ethoxycarbonyl-keten (15) mit Triethylamin

1.86 g (10.0 mmol) 15 und 0.05 g (0.5 mmol) Triethylamin wurden in wasserfreiem Benzol 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In dem nach dem Einengen i.Vak. zurückbleibenden Öl ließ sich IR-spektroskopisch kein Allen nachweisen. Nach Destillation i.Vak. wurde 1.45 g (78 %) 15 zurückerhalten.

3) 2-(1-Pyridinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16a)

0.17 g (2.16 mmol) Pyridin und 0.8 g (4.32 mmol) Bis-ethoxycarbonyl-keten (15)³⁷ wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 48 h hatte sich die Lösung tiefrot gefärbt. Man engte i.Vak. auf 1/4 des Vol. ein und setzte 50 ml Ether zu. Das über Nacht abgeschiedene rote Öl wurde in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Ether überschichtet. Ausb. 0.41 g (47 %) rote Nadelchen, Schmp. $128-129^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_8$	(407.4)	Ber.	C 58.96	H 6.18	N 3.44
		Gef.	C 59.28	H 6.21	N 3.31

4) 1-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-2,2-bis-ethoxycarbonyl-enolat (26)

Zu 0.92 g (7.5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (25) in 50 ml wasserfreiem Ether ließ man unter Rühren bei Raumtemp. 1.4 g (7.5 mmol) Bis-ethoxycarbonyl-keten (15)³⁷ in 25 ml Ether tropfen. Sofort fiel ein blaßgelber Niederschlag aus, der nach 15 min abgesaugt und i.Vak. getrocknet wurde. Ausb. 1.83 g (80 %), Schmp. 109-111°C.

$C_{15}H_{20}N_2O_5$	(308.3)	Ber.	C 58.43	H 6.54	N 9.08
		Gef.	C 58.11	H 6.74	N 9.26

5) 2-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16b)

0.86 g (2.8 mmol) 26 wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein, die nach 30 min beendet war. Man ließ über Nacht abkühlen, saugte die gebildeten Kristalle ab, wusch mit Ether nach und trocknete i.Vak.. Ausb. 0.41 g (65 %), leuchtend gelbe Nadelchen, Schmp. 187-188°C.

$C_{23}H_{30}N_2O_8$	(450.5)	Ber.	C 58.66	H 6.71	N 6.22
		Gef.	C 58.56	H 6.79	N 6.04

6) Ethoxycarbonyl-methoxycarbonyl-keten (27)

Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Staudinger³⁷: Der aus 11.8 g (96 mmol) Oxalsäuremethylester-chlorid¹⁴⁵ und 11 g (96 mmol) Diazoessigsäure-ethylester hergestellte Diazo-oxo-bernsteinsäure-ethylester-methylester wurde als Rohprodukt sofort in 200 ml wasserfreiem Xylol gelöst und durch Zusatz von 1 g Platinschwamm bei der Siedetemp. des Xylols unter Rückfluß zu 27 thermolysiert. Das nach dem Einengen i.Vak. zurückgebliebene rotbraune Öl wurde i.Vak. destilliert. Sdp. 100-102°C/11 Torr. Ausb. 6.8 g (41 %), wasserklare Flüssigkeit.

$C_7H_8O_5$	(172.1)	Ber.	C 48.84	H 4.68
		Gef.	C 48.77	H 4.84

7) 2-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-1,1,3-tris-ethoxycarbonyl-3-methoxycarbonyl-
-propenid (16c)

0.74 g (4.3 mmol) 27 und 1.33 g (4.3 mmol) 26 wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die lebhafte CO_2 -Entwicklung war nach 20 min beendet. Man ließ über Nacht abkühlen, saugte die entstandenen Kristalle ab, wusch mit Ether nach und trocknete i.Vak.. Ausb. 1.18 g (63 %), gelbe büschelige Nadeln, Schmp. 183-185°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2$	(436.5)	Ber.	C 57.79	H 6.47	N 6.42
		Gef.	C 57.55	H 6.39	N 6.33

8) 4-Dimethylamino-1-pyridinio-N-tosyl-formamidat (28)

1.00 g (3.25 mmol) 26, gelöst in 60 ml wasserfreiem Benzol, wurden mit 0.64 g (3.25 mmol) p-Toluolsulfonylisocyanat versetzt. Man erhitzte 30 min unter Rückfluß, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 0.98 g (95 %), sehr feines weißes Pulver, Schmp. 220°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	(219.4)	Ber.	C 56.41	H 5.36	N 13.16	S 10.04
		Gef.	C 56.65	H 5.40	N 13.04	S 9.77

9) Allen-tetracarbonsäure-tetraethylester (29a)

Zu 1.6 g (3.9 mmol) 16a in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid ließ man unter Rühren bei Raumtemp. 0.74 g (3.9 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat in 30 ml Methylenchlorid tropfen. Die anfangs tiefrote Lösung hatte sich nach 30 min entfärbt. Man engte i.Vak. ein, digerierte das zurückgebliebene gelbe Öl kräftig mit Ether, engte die etherische Phase ein und destillierte den Rückstand im Kugelrohr. Sdp. 150°C/10⁻² Torr. Ausb. 0.74 g (56 %), blaßgelbes Öl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$	(328.3)	Ber.	C 54.88	H 6.14
		Gef.	C 55.03	H 6.15

10) Allen-tetracarbonsäure-tetraethylester (29a)

12.7 g (68.4 mmol) Bis-ethoxycarbonyl-keten (15)³⁷ und 28.7 g (68.4 mmol) Bis-ethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran¹⁴⁶ wurden in 200 ml wasserfreiem Benzol 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. ein und rührte den zurückgebliebenen goldgelben Brei mit 200 ml wasserfreiem Ether kräftig auf. Die unlöslichen Anteile (Triphenylphosphinoxid) wurden unter Stickstoff abgesaugt und die etherische Lösung i. Vak. eingengt. Das zurückgebliebene gelbe Öl wurde destilliert. Sdp. 148–150°C/10⁻² Torr, Ausb. 13.5 g (60 %), blaßgelbes Öl das nach einigen h in langen Nadeln kristallisierte, Schmp. 31°C. (Identisch mit 29a von 9)).

11) Allen-tetracarbonsäure-1,1-diethylester-3,3-dimethylester (29b)

Wie unter 10) erhielt man aus 6.27 g (33.7 mmol) 15 und 13.2 g (33.7 mmol) Bis-methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran¹² in 100 ml wasserfreiem Benzol 6.27 g (62 %) eines blaßgelben Öls vom Sdp. 118–120°C/10⁻² Torr.

$C_{13}H_{16}O_8$	(300.3)	Ber.	C 52.00	H 5.37
		Gef.	C 51.88	H 5.51

12) Allen-tetracarbonsäure-1,1,3-triethylester-3-methylester (29c)

Wie unter 10) erhielt man aus 3.82 g (2.2 mmol) Ethoxycarbonyl-methoxycarbonyl-keten (27) und 9.33 g (2.2 mmol) Bis-ethoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran in 50 ml wasserfreiem Benzol 4.2 g (61 %) eines blaßgelben Öls vom Sdp. 142–143°C/10⁻² Torr.

$C_{14}H_{18}O_8$	(314.3)	Ber.	C 53.50	H 5.77
		Gef.	C 53.34	H 5.90

13) 2-Methoxy-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (30a)

0.53 g (1.6 mmol) 29a wurden mit 10 ml Methanol versetzt. Nach kurzem Rühren engte man i. Vak. ein. Ausb. 0.58 g (100 %), blaßgelbes Öl.

$C_{16}H_{24}O_9$ (360.4) Ber. C 53.33 H 6.71
Gef. C 53.76 H 6.79

14) 2-Pyrrolidino-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (30b)

Zu 0.51 g (1.55 mmol) 29a in 20 ml wasserfreiem Ether ließ man unter Rühren bei Raumtemp. 0.11 g (1.55 mmol) Pyrrolidin in 20 ml Ether tropfen. Das nach dem Einengen i. Vak. zurückbleibende Öl wurde chromatographiert (Säule A, Laufmittel Ether). Ausb. 0.52 g (84 %), gelbes Öl.

$C_{19}H_{29}NO_8$ (399.4) Ber. C 57.13 H 7.32 N 3.51
Gef. C 57.31 H 7.31 N 3.73

15) 2-Chlor-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (30c)

Durch eine Lösung von 0.98 g (3.0 mmol) 29a in 50 ml Ether leitete man für einige min einen schwachen Chlorwasserstoffstrom, bis kein Allen mehr nachgewiesen werden konnte. Das nach dem Einengen i. Vak. zurückgebliebene blaßgelbe Öl war nicht analysenrein zu erhalten: Bei Destillation oder Chromatographie wurde unter HCl-Abspaltung 29a zurückgebildet. Ausb. 1.09g (100 %).

$C_{15}H_{21}ClO_8$ (364.8) Ber. C 49.39 H 5.80
Gef. C 50.46 H 6.01

16) 2-Hydroxy-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (31)

Zu 0.68 g (2.1 mmol) 29a in 10 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren etwa 3 ml Wasser gegeben. Nach etwa 30 min war die Reaktion beendet. Man engte i. Vak. ein und destillierte das zurückgebliebene Öl im Kugelrohr. Ausb. 0.6 g (84 %), blaßgelbes Öl, Sdp. 175-180°C/10⁻² Torr.

$C_{15}H_{22}O_9$ (346.3) Ber. C 52.02 H 6.40
Gef. C 52.32 H 6.54

17) 1,2-Epoxy-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (34)

0.68 g (2.1 mmol) 29a wurden mit 0.16 g (2.1 mmol) Dimethylsulfoxid in wasserfreiem Benzol 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i.Vak. ein und chromatographierte das zurückgebliebene Öl (Säule A, Laufmittel Aceton). Ausb. 0.45 g (63 %), blaßgelbes Öl.

$C_{15}H_{20}O_9$	(344.3)	Ber.	C 52.32	H 5.85
		Gef.	C 52.01	H 6.12

18) Dinatrium-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-2-(bis-ethoxycarbonyl-methyliden)-propen-1,3-diid (39)

Zu einer Suspension von 0.15 g (6.1 mmol) Natriumhydrid in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden unter Rühren und Stickstoff 0.49 g (3.0 mmol) Malonsäurediethylester gegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde unter Rühren eine Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) 29a in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran dazugetropft. Sofort färbte sich die Lösung intensiv gelb, und nach weiterer Zugabe von 29a bildete sich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag. Man engte i.Vak. auf 1/4 des Vol. ein, versetzte mit 30 ml n-Pentan, saugte ab, wusch mit Ether nach und trocknete i.Vak., Ausb. 1.04 g (64 %), leuchtend gelbe Nadelchen, Schmp. 233°C.

$Na_2C_{22}H_{30}O_{12}$	(532.5)	Ber.	C 49.63	H 5.68
		Gef.	C 49.19	H 5.69

19) 2-(Bis-ethoxycarbonyl-methyl)-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (38)

1.2 g (2.2 mmol) 39 wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit 2.2 ml 2n HCl versetzt. Man schüttelte mit Methylenchlorid aus, trocknete mit Natriumsulfat, engte i.Vak. ein und chromatographierte (Säule A, Laufmittel Chloroform). Ausb. 0.89 g (83 %) blaßgelbes Öl.

$C_{22}H_{32}O_{12}$	(488.5)	Ber.	C 54.09	H 6.60
		Gef.	C 53.62	H 6.45

20) Propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (40)

1.22g (3.7 mmol) 29a wurden mit 0.38 g (3.7 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Benzol 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. ein und destillierte das zurückgebliebene gelbe Öl im Kugelrohr. Bei etwa $145^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr ging 40 als blaßgelbes Öl über. Ausb. 0.52 g (85 %).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$	(330.3)	Ber.	C 54.54	H 6.71
		Gef.	C 54.79	H 6.61

21) 4-Diethylamino-2-(bis-ethoxycarbonyl-methyl)-1,3-butadien-1,1-dicarbonsäure-diethylester (41)

Ansatz 20): Bei der Destillation ging 41 als dickflüssiges gelbes Öl über. Sdp. $200^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr, Ausb. 0.43 g (54 %). Exakte Analysenwerte konnten für 41 nicht ermittelt werden, da geringe Spuren von 40 beigemischt waren.

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_8$	(427.5)	Ber.	C 59.00	H 7.78	N 3.27
		Gef.	C 57.92	H 7.37	N 2.98

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_8$	Ber.	427.2206	Gef.	427.221	(massenspektrometr.)
---	------	----------	------	---------	----------------------

22) 4,4-Bis-dimethylamino-2-(bis-ethoxycarbonyl-methyl)-1,3-butadien-1,1-dicarbonsäure-diethylester (56)

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) 29a in 25 ml wasserfreiem Ether wurde unter Rühren und Stickstoff bei -40°C eine Lösung von 0.34 g (3.0 mmol) 1,1-Bis-dimethylaminoethylen (54)¹⁴⁷ in 15 ml Ether getropft. Sofort fiel ein intensiv gelber Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auf -10°C auflöste. Man engte i. Vak. ein und destillierte im Kugelrohr. Sdp. $250^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr, Ausb. 0.7 g (52 %), orangerotes Öl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$	(442.5)	Ber.	C 57.00	H 7.74	N 6.33
		Gef.	C 56.84	H 7.59	N 6.04

23) 1-Diethylamino-3-(bis-ethoxycarbonyl-methyliden)-2-methyl-cyclobut-1-en-4,4-dicarbonsäure-diethylester (60)

Zu 0.94 g (2.86 mmol) 29a in 25 ml wasserfreiem Ether wurde unter Rühren und Stickstoff bei -78°C 0.32 g (2.86 mmol) 1-Diethylamino-1-propin in 25 ml Ether getropft. Der zunächst ausfallende gelbe Niederschlag löste sich beim Erwärmen auf Raumtemp. allmählich auf. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte (Säule A, Laufmittel Aceton). Ausb. 1.02 g (81 %), rotorangefarbenes Öl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_8$	(439.5)	Ber.	C 60.12	H 7.57	N 3.19
		Gef.	C 60.42	H 7.74	N 2.90

24) 1-Oxa-2,3-dihydro-2-(bis-ethoxycarbonyl-methyliden)-azulen-3,3-dicarbonsäure-diethylester (62)

1.0 g (3.0 mmol) 29a und 0.32 g (3.0 mmol) frisch destilliertes Tropon wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte das zurückbleibende gelbe Öl (Säule A, Laufmittel Ether). Das nach dem Einengen zurückbleibende blaßgelbe Öl wurde in wenig Ether aufgenommen, bis zur Trübung mit n-Pentan versetzt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Ausb. 0.88 g (67 %), farblose Kuben, Schmp. 62°C .

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_9$	(434.4)	Ber.	C 60.82	H 6.03
		Gef.	C 61.00	H 6.00

25) 6-(Bis-ethoxycarbonyl-methyliden)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,5-dicarbonsäure-diethylester (64)

0.98 g (3.0 mmol) 29a und 0.2 g (3.0 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden in 20 ml wasserfreiem Ether 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte das zurückgebliebene blaßgelbe Öl (Säule A, Laufmittel Ether). Ausb. 0.73 g (62 %), nahezu farbloses Öl. Eine analysenreine Probe konnte durch Destillation im Kugelrohr erhalten werden, Sdp. $195^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8$	(394.4)	Ber.	C 60.90	H 6.64
		Gef.	C 60.62	H 6.83

26) 2-(Tris-dimethylamino-phosphonio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (75)

Zu 0.69 g (2.1 mmol) 29a in 30 ml wasserfreiem Ether wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 0.34 g (2.1 mmol) Tris-dimethylamino-phosphin in 30 ml wasserfreiem Ether getropft. Sofort trat eine intensiv rote Farbe auf. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung mit 50 ml n-Hexan versetzt. Über Nacht schieden sich weinrote, rhomboedrische Kristalle ab. Ausb. 0.68 g (66 %), Schmp. 56–57°C.

$C_{21}H_{38}N_3O_8P$	(491.5)	Ber.	C 51.32	H 7.79	N 8.55
		Gef.	C 51.32	H 7.81	N 8.39

27) 2-Triphenylphosphonio-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (76a)

Zu 0.67 g (2.05 mmol) 29a in 30 ml Ether–Pentan–Gemisch (1:1) wurden langsam 0.54 g (2.05 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Ether–Pentan–Gemisch getropft. Die Lösung färbte sich beim ersten Tropfen tiefrot, und nach weiterer Zugabe fiel ein roter, amorpher Niederschlag aus. Man saugte ab, wusch mehrfach mit Pentan nach und trocknete i. Vak.. Ausb. 0.83 g (68 %), rotes Pulver, Schmp. 78°C (Zers.).

$C_{33}H_{35}O_8P$	(590.6)	Ber.	C 67.11	H 5.97
		Gef.	C 66.85	H 6.26

28) 2-Triphenylphosphonio-1,1-bis-ethoxycarbonyl-3,3-bis-methoxycarbonyl-propenid (76b)

Wie unter 27) beschrieben erhielt man aus 1.90 g (6.3 mmol) 29b und 1.66 g (6.3 mmol) Triphenylphosphin 2.37 g (67 %) rotes Pulver, Schmp. 55°C (Zers.).

$C_{31}H_{31}O_8P$	(562.6)	Ber.	C 66.19	H 5.56
		Gef.	C 66.20	H 5.90

29) Umsetzung von 29a mit Benzaldehyd in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (zu S. 40)

0.4 g (0.67 mmol) 76a, 0.07 g (0.67 mmol) Benzaldehyd und 0.09 g (0.67 mmol) Ace-

tylencidicarbonsäure-dimethylester wurden in 20 ml wasserfreiem Benzol 120 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch vergleichende DC konnte gezeigt werden, daß 76a nicht reagiert hatte.

30) Reaktion von 76a mit Tropon zu 62 (zu S. 40)

1.8 g (3.0 mmol) 76a und 0.32 g (3.0 mmol) Tropon wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die anfangs tiefrote Lösung zeigte eine goldgelbe Farbe. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte (Säule B). Mit Cyclohexan als Laufmittel wurden 0.79 g (100 %) Triphenylphosphin eluiert. Mit Ether als Laufmittel und anschließender Aufarbeitung wie unter 24) erhielt man 0.85 g (64 %) 62.

31) Reaktion von 29a mit Pyridin zu 16a (zu S. 41)

Zu 0.4 g (1.22 mmol) 29a in 20 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Rühren und Stickstoff 0.1 g (1.22 mmol) Pyridin in 10 ml Ether. Die Lösung färbte sich sofort gelbrot, und nach weiterer Zugabe fiel ein roter, feinkristalliner Niederschlag aus. Man saugte ab, wusch mit Ether nach und trocknete i. Vak.. Ausb. 0.41 g (82 %), rotes, feinkristallines Pulver, identisch mit 16a von 3).

32) Reaktion von 29a mit 4-Dimethylaminopyridin (25) zu 16b (zu S. 41)

Wie unter 31) beschrieben erhielt man aus 0.37 g (1.13 mmol) 29a und 0.14 g (1.13 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (25) 0.42 g (82 %) gelbes, feinkristallines Pulver, identisch mit 16b von 5).

33) Reaktion von 29c mit 4-Dimethylaminopyridin (25) zu 16c (zu S. 41)

Wie unter 31) beschrieben erhielt man aus 0.47 g (1.5 mmol) 29c und 0.18 g (1.5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (25) 0.56 g (86 %) gelbes, feinkristallines Pulver, identisch mit 16c von 7).

34) 2-(1-Pyridinio)-1,1-bis-ethoxycarbonyl-3,3-bis-methoxycarbonyl-propenid (16d)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.48 g (1.6 mmol) 29b und 0.13 g (1.6 mmol) Pyridin 0.45 g (74 %) rotes, feinkristallines Pulver, Schmp. 131-132°C.

$C_{18}H_{21}NO_8$	(379.4)	Ber.	C 56.99	H 5.58	N 3.69
		Gef.	C 56.62	H 5.43	N 3.57

35) 2-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-1,1-bis-ethoxycarbonyl-3,3-bis-methoxycarbonyl-propenid (16e)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.34 g (1.13 mmol) 29b und 0.14 g (1.13 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (25) 0.39 g (82 %) gelbes, feinkristallines Pulver, Schmp. 186°C.

$C_{20}H_{26}N_2O_8$	(422.4)	Ber.	C 56.87	H 6.20	N 6.63
		Gef.	C 56.64	H 6.01	N 6.73

36) 2-(4-Methyl-1-pyridinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16f)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.32 g (0.97 mmol) 29a und 0.09 g (0.97 mmol) 4-Picolin 0.31 g (75 %) orangefarbenes, feinkristallines Pulver, Schmp. 147°C.

$C_{21}H_{27}NO_8$	(421.4)	Ber.	C 59.85	H 6.46	N 3.32
		Gef.	C 59.76	H 6.43	N 3.54

37) 2-(2-Methyl-1-pyridinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16g)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.36 g (1.02 mmol) 29a und 0.09 g (1.02 mmol) 2-Picolin 0.25g (58 %) orangefarbenes, feinkristallines Pulver, Schmp. 101°C.

$C_{21}H_{27}NO_8$	(421.4)	Ber.	C 59.85	H 6.46	N 3.32
		Gef.	C 60.08	H 6.46	N 3.46

38) 2-(3-Methyl-1-pyridinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16h)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.33 g (1.0 mmol) 29a und 0.09 g (1.0 mmol) 3-Picolin 0.34 g (80 %) rotes, feinkristallines Pulver, Schmp. 111-112°C.

$C_{21}H_{27}NO_8$	(421.4)	Ber.	C 59.85	H 6.46	N 3.32
		Gef.	C 60.13	H 6.50	N 3.42

39) 2-(1-Chinolinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16i)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.41 g (1.26 mmol) 29a und 0.17 g (1.26 mmol) Chinolin 0.44 g (76 %) auberginefarbenes, feinkristallines Pulver, Schmp. 130-131°C.

$C_{24}H_{27}NO_8$	(457.5)	Ber.	C 63.01	H 5.95	N 3.06
		Gef.	C 62.70	H 5.91	N 3.00

40) 2-(2-Isochinolinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16j)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.47 g (1.43 mmol) 29a und 0.18 g (1.43 mmol) Isochinolin 0.47 g (73 %) leuchtend rotes, feinkristallines Pulver, Schmp. 154°C.

$C_{24}H_{27}NO_8$	(457.5)	Ber.	C 63.01	H 5.95	N 3.06
		Gef.	C 62.79	H 6.11	N 3.25

41) 2-(2,4-Dimethyl-1-chinolinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16l)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.43 g (1.3 mmol) 29a und 0.2 g (1.3 mmol) 2,4-Dimethyl-chinolin 0.45 g (71 %) blaßrotes, feinkristallines Pulver, Schmp. 136-137°C.

$C_{26}H_{31}NO_8$	(485.5)	Ber.	C 64.32	H 6.44	N 2.88
		Gef.	C 64.25	H 6.44	N 2.97

42) 2-(2,7-Dimethyl-1-chinolinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16m)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.3 g (0.93 mmol) 29a und 0.15 g (0.93 mmol) 2,7-Dimethyl-chinolin 0.29 g (65 %) rotviolett, feinkristallines Pulver, Schmp. 96-97°C.

$C_{26}H_{31}NO_8$ (485.5) Ber. C 64.32 H 6.44 N 2.88
Gef. C 64.19 H 6.40 N 2.89

43) 2-(2-Methyl-1-chinolinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16n)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.38 g (1.16 mmol) 29a und 0.17 g (1.16 mmol) 2-Methyl-chinolin 0.34 g (73 %) blaßrotes, feinkristallines Pulver, Schmp. 125-127°C.

$C_{25}H_{29}NO_8$ (471.5) Ber. C 63.68 H 6.20 N 2.97
Gef. C 63.54 H 6.06 N 3.16

44) 2-(10-Acridinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (16o)

Wie bei 31) erhielt man aus 0.38 g (1.17 mmol) 29a und 0.21 g (1.17 mmol) Acridin 0.42 g (70 %) grünes, feinkristallines Pulver, Schmp. 142-143°C.

$C_{28}H_{29}NO_8$ (507.5) Ber. C 66.26 H 5.76 N 2.76
Gef. C 66.31 H 5.96 N 2.73

45) Temperaturabhängigkeit der Extinktion E des Dipols 16o (zu Seite 51)

1-cm-Glasküvette, Lösungsmittel Benzol, $\lambda = 647$ nm, gemessen gegen Benzol
Einwaage 0.0583 g/4 ml $\hat{=}$ 0.029 mmol/ml

t (°C)	E	t (°C)	E	t (°C)	E
15.0	1.53	33.0	0.68	51.0	0.18
18.0	1.39	36.0	0.56	54.0	0.14
21.0	1.24	39.0	0.45	57.0	0.11
24.0	1.11	42.0	0.36	60.0	0.08
27.0	0.95	45.0	0.29	63.0	0.06
30.0	0.81	48.0	0.23	66.0	0.04

46) Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K des Dipols 16o in Benzol (zu Seite 51)

1-cm-Glasküvette, Lösungsmittel Benzol, $\lambda = 674 \text{ nm}$, gemessen gegen Benzol

Messung	mg <u>16o</u>	ml	$\hat{=}$ mmol/ml (a)	mg Acridin	$\hat{=}$ mmol/ml (b)	E
1	13.5	2	0.0133			0.310
2	13.5	2	0.0133	9.1	0.0254	0.677
3	13.5	2	0.0133	13.7	0.0382	0.810
4	10.3	2	0.0101			0.195
5	10.3	2	0.0101	10.3	0.0287	0.554
6	10.3	2	0.0101	21.3	0.0594	0.730

Mit der Gleichung

$$K = \frac{[\text{Dipol}]}{[\text{Allen}] [\text{Acridin}]} \quad \begin{array}{l} \text{(siehe Schema 6, S. 42,} \\ \text{Dipol = 16, Allen = 29a,} \\ \text{Acridin = Nu)} \end{array}$$

und den Annahmen

$$\begin{aligned} [\text{Dipol}] &\hat{=} f \cdot \text{Extinktion (E)} \\ [\text{Allen}] &\hat{=} \text{mmol (a)} - [\text{Dipol}] \\ [\text{Acridin}] &\hat{=} \text{mmol (a+b)} - [\text{Dipol}] \end{aligned}$$

ergeben sich nach Rechnung für den Faktor f folgende Werte:

$$\begin{array}{lll} f_1 = 8.05 & f_2 = 7.09 & f_3 = 8.57 \\ f_4 = 7.96 & f_5 = 7.04 & f_6 = 8.72 \end{array}$$

Mit dem Mittelwert $f = 7.90$ ergeben sich für K folgende Werte:

$$\begin{array}{lll} K_1 = 0.0208 & K_2 = 0.0202 & K_3 = 0.0205 \\ K_4 = 0.0210 & K_5 = 0.0222 & K_6 = 0.0208 \end{array}$$

Daraus ergibt sich der Mittelwert $K = 0.02$

47) 2-(10-Acridonyl)-propen-1,1,3,3-tetracarbonsäure-tetraethylester (81)

Durch eine Lösung von 1.00 g (1.97 mmol) 16o in 50 ml Chloroform wurde ein langsamer Luftstrom geleitet. Das verdunstende Chloroform wurde ständig ersetzt. Nach 48 h hatte sich die anfangs tiefgrüne Lösung entfärbt. Man engte i. Vak ein und chroma-

tographierte das zurückgebliebene Öl (Säule A, Laufmittel Chloroform). Die nach dem Einengen i. Vak. zurückgebliebenen Kristalle wurden aus Methylenchlorid/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.65 g (63 %), gelbe Kuben, Schmp. 82–85°C.

$C_{28}H_{29}NO_8$ (523.5) Ber. C 64.24 H 5.58 N 2.67
Gef. C 64.71 H 5.70 N 2.86

48) 2-(1,1,3,3-Tetrakis-dimethylamino-2-propenyl)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (83)

Zu 0.33 g (1.0 mmol) 29a in 25 ml wasserfreiem Ether wurden bei –60°C unter Rühren und Stickstoff 0.21 g (1.0 mmol) Tetrakis-dimethylamino-allen⁹ in 25 ml Ether getropft. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. schieden sich gelbe Kristalle ab, die nach Zugabe von wenig Pentan abgesaugt und aus Benzol/Ether umkristallisiert wurden. Ausb. 0.47 g (87 %), gelbe Prismen, Schmp. 200–201°C.

$C_{26}H_{44}N_4O_8$ (540.6) Ber. C 57.70 H 8.20 N 10.38
Gef. C 57.86 H 8.18 N 10.20

49) 2-(1,3-Diphenyl-2-imidazolidinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (90)

1.03 g (3.1 mmol) 29a und 0.69 g (1.55 mmol) Bis-2,2-(1,3-diphenyl-imidazolidin)-yliden (89)¹⁰⁹ wurden in wasserfreiem Xylol 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte das zurückgebliebene rote Öl (Säule B, Laufmittel Essigester). Die als dritte Fraktion aufgefangene orangefarbene Zone wurde i. Vak. eingeeengt und das zurückgebliebene Öl in Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von Ether bis zur Trübung schieden sich über Nacht im Kühlschrank orangefarbene Plättchen ab. Ausb. 1.16 g (68 %), Schmp. 191°C.

$C_{30}H_{34}N_2O_8$ (550.6) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09
Gef. C 65.43 H 6.11 N 5.13

50) 2-(3-Methyl-2-benzthiazolinio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (95)

Zu 0.5 g (1.52 mmol) 29a und 0.38 g (1.52 mmol) N-Methyl-benzthiazolium-perchlorat

in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemp. auf einmal 0.15 g (1.5 mmol) Triethylamin gegeben. Nach 1 min färbte sich das Reaktionsgemisch sehr rasch intensiv rot. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. engte man i.Vak. ein und chromatographierte das zurückgebliebene Öl (Säule A, Laufmittel Essigester). Die rote Fraktion wurde aus Aceton/Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.38 g (52 %), rote Prismen, Schmp. 178°C.

$C_{23}H_{27}NO_8S$	(477.5)	Ber.	C 57.85	H 5.70	N 2.93	S 6.71
		Gef.	C 57.93	H 5.71	N 3.00	S 6.74

51) 2-(2,3-Bis-diisopropylamino-1-cyclopropenylio)-1,1,3,3-tetrakis-ethoxycarbonyl-propenid (102)

0.34 g (1.02 mmol) Bis-diisopropylamino-cyclopropenylium-perchlorat (97')¹⁴⁸ in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -78°C unter Rühren und Stickstoff mit 1.0 mmol Butyllithium in 20 ml Hexan versetzt. Es trat augenblicklich eine braun-gelbe Farbe auf. Zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch wurde nach 1 min eine Lösung von 0.33 g (1.0 mmol) 29a in 10 ml Tetrahydrofuran getropft. Es entstand zunächst eine dunkelbraun-rote Lösung, die sich allmählich aufhellte. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Lösung in 200 ml Wasser gegeben und die organischen Anteile mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde i.Vak. eingengt und mit wenig Methylenchlorid wieder aufgenommen. Nach Zugabe von Pentan bis zur leichten Trübung schieden sich über Nacht im Kühlschrank feine gelbe Nadeln ab. Ausb. 0.32 g (56 %), Schmp. 150°C.

$C_{30}H_{48}N_2O_8$	(564.7)	Ber.	C 63.81	H 8.57	N 4.96
		Gef.	C 63.65	H 8.58	N 4.88

52) 1,2-Butadien-1,1,3-tricarbonsäure-triethylester (104)

4.89 g (13.5 mmol) 1-Ethoxycarbonyl-ethyliden-triphenyl-phosphoran (103)¹⁴⁹ und 2.51 g (13.5 mmol) Bis-ethoxycarbonyl-keten (15)³⁷ wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i.Vak. ein und rührte den zurückgebliebenen orangefarbenen Brei mit 50 ml wasserfreiem Ether auf. Die unlöslichen Anteile (Triphenylphosphinoxid) wurden unter Stickstoff abgesaugt und die etherrische Lösung i.Vak. eingengt. Das zurückgebliebene Öl wurde destilliert.

Sdp. $98^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr, orangefarbenes Öl, Ausb. 1.86 g (51 %),

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$	(270.3)	Ber.	C 57.77	H 6.71
		Gef.	C 57.60	H 6.72

53) 2-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-1,1,3-tris-ethoxycarbonyl-butenid (105)

0.5 g (1.3 mmol) 104 in 10 ml wasserfreiem Ether wurden unter Rühren bei Raumtemp. mit 0.23 g (1.3 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (25) in 15 ml Ether versetzt. Sofort fiel ein zitronengelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet wurde. 0.53 g (72 %), zitronengelbes, feinkristallines Pulver, Schmp. 168°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$	(392.4)	Ber.	C 61.21	H 7.19	N 7.14
		Gef.	C 61.25	H 7.31	N 6.92

54) 2-(1,3-Diphenyl-2-imidazolidinio)-1,1,3-tris-ethoxycarbonyl-butenid (106)

0.62 g (2.3 mmol) 104 und 0.51 g (1.15 mmol) Bis-2,2-(1,3-diphenyl-imidazolidin)-yliden (89)¹⁰⁹ wurden in 50 ml wasserfreiem Xylol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich rasch intensiv rot. Nach 2 h engte man i.Vak. ein und chromatographierte das zurückgebliebene Öl (Säule B, Laufmittel 1=Ether, Laufmittel 2=Chloroform/Methanol 9:1). Die rote Fraktion enthielt 0.7 g (62 %) 106. Eine analysenreine Probe wurde durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether erhalten. Rot-orangefarbene Plättchen, Schmp. $184\text{--}185^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$	(492.6)	Ber.	C 68.27	H 6.54	N 5.69
		Gef.	C 68.33	H 6.54	N 5.73

55) 2-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-1,1-bis-methoxycarbonyl-3,3-diphenyl-propenid (108a)

Zu 0.69 g (2.25 mmol) 3,3-Diphenyl-propadien-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (107a)¹² in 50 ml wasserfreiem Ether wurden unter Rühren bei Raumtemp. 0.27 g (2.25 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (25) in 25 ml Ether getropft. Der ausgefallene

gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.
Ausb. 0.85 g (88 %), gelbes, feinkristallines Pulver, Schmp. 171-172°C.

$C_{26}H_{26}N_2O_4$	(430.5)	Ber.	C 72.54	H 6.09	N 6.50
		Gef.	C 72.46	H 6.00	N 6.64

56) 2-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-1,1-bis-ethoxycarbonyl-3,3-diphenyl-propenid (108b)

Wie unter 55) erhielt man aus 0.34 g (1.0 mmol) 3,3-Diphenyl-propadien-1,1-dicarbonsäure-diethylester (107b)¹² und 0.12 g (1.0 mmol) (25) 0.35 g (78 %) gelbes, feinkristallines Pulver, Schmp. 181-182°C.

$C_{28}H_{30}N_2O_4$	(458.6)	Ber.	C 73.34	H 6.59	N 6.11
		Gef.	C 72.98	H 6.79	N 6.07

57) 2-(1,3-Diphenyl-2-imidazolidinio)-1,1-bis-methoxycarbonyl-3,3-diphenyl-propenid (109a)

1.83 g (5.94 mmol) 3,3-Diphenyl-propadien-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (107a)¹² und 1.32 g (2.97 mmol) Bis-2,2-(1,3-diphenyl-imidazolidin)-yliden (89)¹⁰⁹ wurden in 100 ml wasserfreiem Xylol 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei schwarzviolett. Man ließ über Nacht erkalten, wobei sich fast schwarze, kubische Kriställchen abschieden. Ausb. 2.0 g (64 %), Schmp. 265-266°C.

$C_{34}H_{30}N_2O_4$	(530.6)	Ber.	C 76.96	H 5.70	N 5.28
		Gef.	C 77.19	H 5.76	N 5.23

58) 2-(1,3-Diphenyl-2-imidazolidinio)-1,1-bis-ethoxycarbonyl-3,3-diphenyl-propenid (109b)

Wie unter 57) erhielt man aus 1.0 g (2.97 mmol) 3,3-Diphenyl-propadien-1,1-dicarbonsäure-diethylester (107b)¹² und 0.66 g (1.48 mmol) 89 0.75 g (67 %) fast schwarze, kubische Kriställchen, Schmp. 250°C.

$C_{36}H_{34}N_2O_4$ (558.7) Ber. C 77.40 H 6.13 N 5.01
Gef. C 77.65 H 6.08 N 4.82

59) 2-(1-Bis-methoxycarbonyl-methyl-2,2-diphenyl-vinyl)-1,3-diphenyl-imidazolidinium-tetrafluoroborat (110)

0.45 g (0.85 mmol) 109a in 40 ml Methylenchlorid-Ether-Gemisch (1:1) wurden mit 0.14 g (0.87 mmol) HBF_4 -Etherat versetzt. Die schwarzviolette Lösung entfärbte sich innerhalb weniger s, und nach einigen min fiel ein farbiger Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.44 g (75 %), farblose, feine Kristalle, Schmp. 179-181°C.

$C_{34}H_{31}BF_4N_2O_4$ (618.4) Ber. C 66.03 H 5.05 N 4.53
Gef. C 65.89 H 5.20 N 4.60

60) 1,1-Diphenyl-1,2-pentadien-3-carbonsäure-ethylester (112)

3.0 g (8.0 mmol) 1-Ethoxycarbonyl-propyliden-triphenyl-phosphoran (111)¹⁴⁹ und 1.55 g (8.0 mmol) Diphenylketen wurden in 60 ml wasserfreiem Benzol 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. ein, rührte den zurückgebliebenen gelben Brei mit 100 ml Ether gut auf und saugte die unlöslichen Produkte (Triphenylphosphin-oxid) ab. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte das zurückgebliebene Öl (Säule B, Laufmittel Ether). Die erste gelbe Fraktion wurde aufgefangen. Ausb. 1.69 g (76 %), bläßgelbes Öl.

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.89
Gef. C 82.48 H 6.85

61) Umsetzung von 112 mit 4-Dimethylaminopyridin (25)

Zu 0.38 g (1.3 mmol) 112 in 20 ml wasserfreiem Ether wurden 0.16 g (1.3 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 20 ml Ether getropft. Es trat keine erkennbare Reaktion ein. Eine vergleichende DC zeigte neben den Ausgangsverbindungen keine neuen Produkte. Man engte i. Vak. ein, nahm mit 50 ml wasserfreiem Benzol auf und erhitzte 2 h unter Rückfluß. Eine vergleichende DC zeigte auch hier keine neuen Produkte an.

62) Umsetzung von 112 mit Bis-2,2-(1,3-diphenyl-imidazolidin)-yliden (89)¹⁰⁹

0.82 g (2.8 mmol) 112 und 0.62 g (1.4 mmol) 89 wurden in 50 ml wasserfreiem Xylol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 30 min war eine schwarzgrüne Lösung entstanden, die sich beim Abkühlen auf Raumtemp. langsam entfärbte. Beim Erhitzen trat die schwarzgrüne Farbe von neuem auf. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte das zurückgebliebene gelbe Öl (Säule B, Laufmittel Benzol/Essigester 1:1). Erste Fraktion: 0.8 g (97 %) 112, zweite Fraktion: 0.57 g (85 %) 1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-on (identifiziert durch Analyse und Schmp. 210–211°C, Lit. 209–210°C¹⁵⁰).

$C_{15}H_{14}N_2O$	(238.3)	Ber.	C 75.56	H 5.92	N 11.75
		Gef.	C 75.57	H 5.84	N 11.50

63) 4,4-Bis-dimethylamino-2-methylthio-1,3-butadien-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (128a)

1.0 g (4.2 mmol) 2,2-Bis-methylthio-1-methoxycarbonyl-acrylsäure-methylester (127a)¹³³ und 0.48 g (4.2 mmol) 1,1-Bis-dimethylamino-ethylen (54)¹⁴⁷ wurden in 80 ml wasserfreiem Xylol 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte auf 1/4 Vol. ein und versetzte mit 50 ml Ether. Über Nacht schieden sich 0.77 g (61 %) orangefarbene Stäbchen ab, Schmp. 113–114°C.

$C_{13}H_{22}N_2O_4S$	(302.4)	Ber.	C 51.63	H 7.33	N 9.26	S 10.60
		Gef.	C 51.80	H 7.41	N 9.31	S 10.53

64) 4,4-Bis-dimethylamino-2-methylthio-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril (128b)

1.0 g (5.9 mmol) 2,2-Bis-methylthio-1-cyan-acrylnitril (127b)¹³³ und 0.67 g (5.9 mmol) 1,1-Bis-dimethylamino-ethylen (54)¹⁴⁷ wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. auf 1/4 Vol. ein und versetzte mit 50 ml Ether. Über Nacht schieden sich 0.96 g (69 %) gelbe Nadeln ab, Schmp. 153°C.

$C_{11}H_{16}N_4S$	(236.3)	Ber.	C 55.90	H 6.82	N 23.71	S 13.57
		Gef.	C 56.22	H 6.89	N 23.40	S 13.88

65) 1-Cyano-4,4-bis-dimethylamino-2-methylthio-1,3-butadien-1-carbonsäure-
-methylester (128c)

10.0 g (49.0 mmol) 2,2-Bis-methylthio-1-cyan-acrylsäure-methylester (127c)¹³³ und 5.6 g (49.0 mmol) 1,1-Bis-dimethylamino-ethylen (54)¹⁴⁷ wurden in 200 ml wasserfreiem Benzol 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak, auf 1/4 Vol. ein und versetzte mit 100 ml Ether. Über Nacht schieden sich 11.0 g (84 %) gelbe Stäbchen ab, Schmp. 148–149°C.

$C_{12}H_{19}N_3O_2S$ (269.4)	Ber.	C 53.51	H 7.11	N 15.60	S 11.90
	Gef.	C 53.50	H 7.21	N 15.45	S 12.09

66) 3-Methyl-2-(3,3-bis-methoxycarbonyl-2-methylthio-prop-2-en-yliden)-benz-
thiazolin (130a)

0.53 g (2.2 mmol) 2,2-Bis-methylthio-1-methoxycarbonyl-acrylsäure-methylester (127a)¹³³ und 0.36 g (2.2 mmol) 3-Methyl-2-methylen-benzthiazolin (129)¹³⁶ wurden in 10 ml wasserfreiem Xylol 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. ein und kristallisierte aus Benzol/Ether um. Ausb. 0.59 g (75 %), rostbraune Nadeln, Schmp. 148–150°C.

$C_{16}H_{17}NO_4S_2$ (351.4)	Ber.	C 54.68	H 4.87	N 3.98	S 18.25
	Gef.	C 54.60	H 4.77	N 3.82	S 18.41

67) 3-Methyl-2-(3,3-dicyano-2-methylthio-prop-2-en-yliden)-benzthiazolin (130b)

0.36 g (2.1 mmol) 2,2-Bis-methylthio-1-cyan-acrylnitril (127b)¹³³ und 0.35 g (2.1 mmol) 3-Methyl-2-methylen-benzthiazolin (129)¹³⁶ wurden in 10 ml wasserfreiem Benzol 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man engte i. Vak. ein und kristallisierte aus Aceton um. Ausb. 0.4 g (66 %), rotviolette Plättchen, Schmp. 196–197°C.

$C_{14}H_{11}N_3S_2$ (285.4)	Ber.	C 58.92	H 3.88	N 14.72	S 22.47
	Gef.	C 59.26	H 3.88	N 14.59	S 22.06

68) 3-Methyl-2-(3-cyano-3-methoxycarbonyl-2-methylthio-prop-2-en-yliden)-benz-thiazolin (130c)

1.0 g (4.9 mmol) 2,2-Bis-methylthio-1-cyan-acrylsäure-methylester (127c)¹³³ und 0.8 g (4.9 mmol) 3-Methyl-2-methylen-benzthiazolin (129)¹³⁶ wurden in 40 ml wasserfreiem Benzol 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen über Nacht schied sich 1.38 g (88 %) bläulich-rote, metallisch schimmernde Rhomboeder ab, Schmp. 218°C.

$C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$ (318.4)	Ber.	C 56.58	H 4.43	N 8.80	S 20.14
	Gef.	C 56.68	H 4.59	N 8.66	S 20.19

69) 1-Cyano-4,4-bis-dimethylamino-2-methylsulfenyl-1,3-butadien-1-carbonsäure-methylester (131)

1.0 g (3.7 mmol) 128c wurden mit 0.75 g 85proz. m-Chlor-perbenzoesäure in 50 ml Chloroform 72 h bei Raumtemp. zur Reaktion gebracht. Man engte i. Vak. ein und chromatographierte (Säule A, Laufmittel Aceton). Die nach dem Einengen i. Vak. zurückbleibenden Kristalle wurden aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (66 %), feine gelbe Kriställchen, Schmp. 182°C.

$C_{12}H_{19}N_3O_3S$ (285.4)	Ber.	C 50.51	H 6.71	N 14.72	S 11.23
	Gef.	C 50.77	H 6.67	N 14.52	S 11.05

70) Thermolyse von 131

0.3 g (1.05 mmol) 131 wurden in 30 ml wasserfreiem Xylol 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Wie eine vergleichende DC zeigte, war keine Reaktion erfolgt. Nach Einengen i. Vak. konnte 131 quantitativ zurückgewonnen werden.

71) 1-Cyano-4,4-bis-dimethylamino-butatrien-1-carbonsäure-methylester (132a)

Zu 21.96 g (192 mmol) 1,1-Bis-dimethylamino-ethylen (54)¹⁴⁷ in 100 ml wasserfreiem Ether wurden unter Rühren und Stickstoff bei -78°C 11.56 g (64 mmol) 2,2-Dichlor-1-cyan-acrylsäure-methylester (133a)¹³⁷ in 100 ml Ether langsam getropft. Der sich rasch bildende gelbe Niederschlag wurde, auch nachdem das Reaktionsgemisch auf

Raumtemp. gekommen war, noch 24 h kräftig gerührt. Man saugte unter Stickstoff ab, wusch mehrmals mit wasserfreiem Ether nach und trocknete i. Vak.. Nach dem Auflösen in 150 ml Methylenchlorid wurde mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt (5 s), die Methylenchloridphase mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Nach dem Umkristallisieren aus sehr wenig Aceton erhielt man 7.35 g (52 %) blaßgelbe Rhomben, Schmp. 129–130°C.

$C_{11}H_{15}N_3O_2$ (221.3) Ber. C 59.71 H 6.83 N 18.99
Gef. C 59.75 H 6.89 N 18.80

72) 4,4-Bis -dimethylamino-butatrien-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (132b)

Zu 6.5 g (57 mmol) 1,1-Bis-dimethylamino-ethylen (54)¹⁴⁷ in 50 ml wasserfreiem Ether wurden unter Rühren und Stickstoff bei Raumtemp. 4.0 g (19 mmol) 2,2-Dichlor-1-methoxycarbonyl-acrylsäure-methylester (133b)¹³⁷ in 50 ml Ether langsam zugetropft. Nach 40 stdg. kräftigem Rühren und Aufarbeitung wie unter 71) erhielt man 2.66 g (55 %) blaßgelbe Plättchen, Schmp. 166°C.

$C_{12}H_{18}N_2O_4$ (254.3) Ber. C 56.68 H 7.13 N 11.02
Gef. C 56.55 H 7.13 N 11.18

73) 3,3-Bis-methoxycarbonyl-propa-1,2-dienyl-N,N'-tetramethyl-formamidinium-tetrafluoroborat (135)

0.5 g (1.97 mmol) 132b in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden mit 0.32 g (2.0 mmol) HBF_4 -Etherat in 10 ml Methylenchlorid versetzt. Es bildete sich langsam ein blaßgelber, feinkristalliner Niederschlag, der nach 2 h abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 0.32 g (48 %), blaßgelbe, feine Kristalle, Schmp. 272–273°C.

$C_{12}H_{19}BF_4N_2O_4$ (342.1) Ber. C 42.13 H 5.60 N 8.19
Gef. C 41.38 H 5.80 N 8.16

(Der Analysenwert des Kohlenstoffs ist wegen Borcarbid-Bildung zu niedrig.)

D. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Reaktion von Pyridin mit Bis-ethoxycarbonyl-keten führt unter Kohlendioxid-
abspaltung zu einem stabilen "Allendipol" (16a) (S.8). Ein "Ketendipol" (26),
der für ähnliche Reaktionen als instabile Zwischenstufe bisher nur vermutet
wurde, kann bei der Umsetzung von 4-Dimethylaminopyridin mit Bis-ethoxycar-
bonyl-keten isoliert werden (S.11). Durch ein Kreuzungsexperiment (Umsetzung
von 26 mit Ethoxycarbonyl-methoxycarbonyl-keten (27)) konnte der Reaktions-
ablauf bei der "Allendipol"-Bildung aufgeklärt werden (S.9, 13).
2. Aus dem Dipol 16a kann durch Einwirkung von Triethyloxonium-tetrafluoroborat
unter Bildung von Ethyl-pyridinium-tetrafluoroborat der Allen-tetracarbonsäure-
-tetraethylester (29a) freigesetzt werden (S.15).
3. Ein weiterer Zugang zu elektronenarmen Allenen mit vier Akzeptorsubstituenten
(29a-c) wurde in der Umsetzung von Bis-alkoxycarbonyl-ketenen mit Phosphor-
yliden gefunden (S.17).
4. Der Allen-tetracarbonsäure-tetraethylester (29a) reagiert mit Alkoholen und
Aminen zu Enolethern (30a) und Enaminen (30b) (S.19). Die Hydrolyse ergibt
Acetontetracarbonester (31) (S.21). Mit Dimethylsulfoxid entsteht das Allen-
epoxid (34) (S.22).
5. Die Umsetzung von 29a mit Malonester und Natriumhydrid führt zu einem stabilen,
Y-förmigen Dianion (39) (S.24).
6. Ungewöhnlich verläuft die Reaktion von 29a mit Triethylamin, wobei 29a reduziert
wird und ein Butadienderivat (41) entsteht (S.25)
7. Die (2+2)-Cycloaddition von 29a an ein Inamin liefert ein Cyclobuten (60) (S.31).
Aus 29a und Tropon entsteht in einer (2+3)-Cycloaddition ein Oxa-dihydro-azulen
(62) (S.33). Die (2+4)-Cycloaddition an Cyclopentadien führt zu einem Bicyclo-
hepten (64) (S.35).
8. Aus 29a und Phosphenen sowie Pyridinen entstehen farbige, zum Teil sehr stabile
Dipole (75, 76, 16) (S.38, 39, 41). Es wird gezeigt, daß die weniger stabilen
Dipole in Lösung im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen stehen (S.47 ff).
Die Gleichgewichtskonstante für den Dipol 16o wird berechnet. Die jeweilige Lage
des längstwelligen Absorptionsmaximums dieser Dipole korreliert gut mit der aus
einer einfachen HMO-Rechnung ermittelten HOMO-LUMO-Differenz (S.44 ff).
9. Aus dem elektronenreichen Allen 82 und dem elektronenarmen Allen 29a entsteht
ein stabiler Dipol (83), der aus einem Allylkation und einem Allylanion aufgebaut
ist (S.53).
10. Die Umsetzung von 29a mit nucleophilen Carbenen oder Carbenoiden liefert gleich-
falls stabile Dipole (90, 95, 102), die als Modelle für dipolare Zwischenstufen bei

Carbenadditionen an Olefine aufzufassen sind (S.55, 57, 59).

11. Der theoretisch mögliche Ringschluß des Allylanions dieser "Carbendipole" zu Methylen-cyclopropanderivaten (S.54) wird auch dann nicht beobachtet, wenn Allene mit weniger als vier Akzeptorsubstituenten (104, 107, 112) mit nucleophilen Carbenen zur Reaktion gebracht werden. Außer stabilen Dipolen (106, 109) (S.63, 65) werden keine Produkte gefunden.
12. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Allene 29a, 104, 107 und 112 zeigen Signale für das C-2 bei sehr tiefem Feld. 227.4 ppm relativ zu TMS (für 29a) ist der bisher tiefste gemessene Wert bei Allenen (S.70). Auch die Strukturen der verschiedenen Dipole werden durch ^{13}C -NMR-Spektren untermauert (S.72 ff).
13. Ein Allen-amidiniumsalz (135), das ebenfalls als "elektronenarmes Allen" bezeichnet werden kann, wird durch Protonierung eines donor-akzeptor-substituierten Butatriens (132) erhalten (S.84).
14. Die Synthese donor-akzeptor-substituierter Butadiene (128, 130), die als potentielle Ausgangsverbindungen für 132 betrachtet werden können, wird beschrieben (S.77 ff).
15. Zu den neuen Butatrienen (132) gelangt man durch Umsetzung von Ketenaminalen mit Ketendichloriden in guten Ausbeuten (S.82).

E. LITERATURÜBERSICHT

- 1) R.Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969); Angew.Chem., Int.Ed.Engl.8, 312 (1969)
- 2) R.Gompper, W.Elser u. H.-J.Müller, Angew.Chem. 79, 473 (1967); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 6, 453 (1967)
- 3) G.Hultzsch, Dissertation, Universität München 1970
- 4) R.Gompper u. W.-R.Ulrich, Angew.Chem. 88, 298 (1976); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 15, 299 (1976)
- 5) R.Gompper u. G.Seybold, Angew.Chem. 80, 804 (1968); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 7, 824 (1968)
- 6) E.Ciganek, W.J.Linn u. O.W.Webster in S.Patai, The Chemistry of the Cyano group, S.423, Interscience Publishers, London-New York-Sydney-Toronto 1970
- 7) N.Wiberg, Angew.Chem. 80, 809 (1968); Angew.Chem., Int.Ed.Engl.7, 766 (1968)
- 8) M.Murray in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd. V/2a, S.963, Thieme, Stuttgart 1977
- 9) H.G.Viehe, Z.Janousek, R.Gompper u. D.Lach, Angew.Chem. 85, 581 (1973); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 12, 566 (1973)
- 10) R.W.Hoffmann u. U.Bressel, Angew.Chem. 79, 823 (1967); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 6, 808 (1967)
- 11) G.A.Wildschut, L.Brandsma u. J.F.Arens, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 88, 1132 (1969)
- 12) D.Lach, Dissertation, Universität München 1972
- 13) L.Salisbury, J.Org.Chem. 37, 4075 (1972)
- 14) R.W.Saalfrank, Tetrahedron Lett. 1973, 3985
- 15) R.W.Saalfrank, Tetrahedron Lett. 1975, 4405
- 16) R.W.Saalfrank, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1976
- 17) E.R.H.Jones, G.H.Mansfield u. M.C.Whiting, J.Chem.Soc. 1954, 3208
- 18) R.Gompper u. D.Lach, Angew.Chem. 85, 582 (1973); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 12, 567 (1973)
- 19) H.W.Moore u. W.G.Duncan, J.Org.Chem. 38, 156 (1973)
- 20) L.A.Rozov, Yu.V.Zeifmann, N.P.Gambaryan, Yu.A.Cheburokov u. I.L.Knun-
yants, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1976, 2750

- 21) H.Dürr u. H.-J.Ahr, Tetrahedron Lett. 1977, 1991
- 22) P.Kurtz, H.Gold u. H.Dieselinkötter, Liebigs Ann.Chem. 624, 1 (1959)
- 23) J.E.Baldwin, R.H.Fleming u. D.M.Simmons, J.Org.Chem. 37, 3963 (1972)
- 24) P.Cresson, C.R.Acad.Sci., Ser.C 284, 247 (1977)
- 25) J.Tendil, M.Verny u. R.Vessière, Bull.Soc.Chim.Fr. 1972, 4027
- 26) S.Braverman u. D.Reisman, Tetrahedron Lett. 1977, 1753
- 27) W.Runge, G.Kresze u. E.Ruch, Liebigs Ann.Chem. 1975, 1361
- 28) J.Ficini u. J.Poliquen, Tetrahedron Lett. 1972, 1135
- 29) S.Danishefsky u. S.J.Etheredge, J.Org.Chem. 39, 3430 (1974)
- 30) A.P.Kozikowski, W.C.Floyd u. M.P.Kuniak, J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1977, 582
- 31) C.S.Schneider, Dissertation, Universität München 1977
- 32) M.Strell, W.B.Brannbruck, W.F.Fühler u. O.Huber, Liebigs Ann.Chem. 587, 177 (1954)
- 33) A.P.Krapcho u. P.S.Huyffer, J.Org.Chem. 28, 2904 (1963)
- 34) Eastman Kodak Co. (Erf. J.C.Martin), US.P. 3131234 (1960) [Chem.Abstr. 61, 2969 f (1964)]
- 35) D.Borrmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S.267, Thieme, Stuttgart 1968
- 36) A.Baba, S.Kitano, Y.Oshiro u. T.Agawa, Synthesis 1975, 537
- 37) H.Staudinger u. H.Hirzel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 49, 2522 (1916)
- 38) H.Staudinger u. H.W.Klever, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 40, 1149 (1907)
- 39) H.Staudinger, H.W.Klever u. P.Kober, Liebigs Ann.Chem. 374, 1 (1910)
- 40) S.A.Procter u. G.A.Taylor, J.Chem.Soc. 1965, 5877
- 41) H.J.Bestmann, Angew.Chem. 89, 361 (1977); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 16, 349 (1977)
- 42) M.Regitz, J.Hocker u. B.Weber, Angew.Chem. 82, 394 (1970); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 9, 375 (1970)
- 43) W.Steglich u. G.Höfle, Angew.Chem. 81, 1001 (1969); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 8, 981 (1969)

- 44) H.J.Bestmann, Th.Denzel u. H.Salbaum, Tetrahedron Lett. 1974, 1275
- 45) H.Gilman u. R.A.Tomasi, J.Org.Chem. 27, 3647 (1962)
- 46) R.W.Saalfrank, Tetrahedron Lett. 1975, 4405
- 47) G.Lüscher, Dissertation, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1922; zitiert bei J.Meyer, Chem.Ber. 89, 842 (1956)
- 48) W.S.Wadsworth, Jr., u. W.D.Emmons, J.Am.Chem.Soc. 83, 1733 (1971)
- 49) G.Wittig u. A.Haag, Chem.Ber. 96, 1535 (1963)
- 50) H.J.Bestmann u. F.Seng, Tetrahedron 21, 1373 (1965)
- 51) H.J.Bestmann u. H.Hartung, Chem.Ber. 99, 1198 (1966)
- 52) Z.Hamlet u. W.D.Barker, Synthesis 1970, 543
- 53) T.L.Jacobs u. R.N.Johnson, J.Am.Chem.Soc. 82, 6397 (1960)
- 54) H.G.Peer, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 81, 113 (1962)
- 55) D.R.Taylor, Chem.Rev. 67, 317 (1967)
- 56) E.Winterfeldt u. J.M.Nelke, Chem.Ber. 101, 2381 (1968)
- 57) D.Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S.66, Thieme, Stuttgart 1971
- 58) S.Wolfe, W.R.Pilgrim, T.F.Garrard u. P.Chamberlain, Can.J.Chem. 49, 1099 (1971)
- 59) T.Durst in Advances in Organic Chemistry (E.C.Taylor, H.Wynberg), Bd.6, S.285 ff, Interscience Publishers, New York 1969
- 60) D.Swern (Hrsg.) in Organic Peroxides, Bd.II, S.355 ff, Wiley-Interscience, New York 1971
- 61) E.Ciganek, W.J.Linn und O.W.Webster, The Chemistry of the Cyano group, S.554 ff, Interscience Publishers, London-New York-Sydney-Toronto 1970
- 62) R.L.Camp u. F.D.Greene, J.Am.Chem.Soc. 90, 7349 (1968)
- 63) W.J.Middleton, E.L.Little, D.D.Coffman u. V.A.Engelhardt, J.Am.Chem.Soc. 80, 2795 (1958)
- 64) J.Klein u. A.Medlik, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1973, 275
- 65) H.-U.Wagner, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1967
- 66) G.Wittig u. E.Benz, Chem.Ber. 92, 1999 (1959)

- 67) I.Zugrăvescu u. M.Petrovann, N-Ylid Chemistry, McGraw-Hill, New York 1976
- 68) K.Nützel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd.XIII/2a, S.297, Thieme, Stuttgart 1973
- 69) M.T.Reetz u. W.Stephan, Angew.Chem. 89, 46 (1977); Angew.Chem., Int.Ed. Engl. 16, 44 (1977)
- 70) G.Laban u. R.Mayer, Z.Chem. 7, 12 (1967)
- 71) W.Rahman u. H.G.Knivila, J.Org.Chem. 31, 772 (1966)
- 72) J.E.Baldwin u. R.H.Fleming, Fortschr.Chem.Forsch. 15, 281 (1970)
- 73) H.H.Wassermann u. L.S.Keller, J.Chem.Soc.D (Chem.Comm.) 1970, 1483
- 74) H.-A.Chia, B.E.Kirk u. D.R.Taylor, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1 1974, 1209
- 75) E.J.Moriconi u. J.F.Kelly, J.Am.Chem.Soc. 88, 3657 (1966)
- 76) J.C.Martin, P.L.Carter u. J.L.Chitwood, J.Org.Chem. 36, 2225 (1970)
- 77) R.Gompper u. D.Lach, Angew.Chem. 83, 46 (1971); Angew.Chem., Int.Ed. Engl. 10, 70 (1971)
- 78) R.W.Hoffmann u. W.Schäfer, Chem.Ber. 105, 2437 (1972)
- 79) R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963)
- 80) R.J.Crawford u. D.M.Cameron, J.Am.Chem.Soc. 88, 2589 (1966)
- 81) W.Ried u. H.Mengler, Liebigs Ann.Chem. 678, 95 (1964)
- 82) M.C.Aversa, G.Cum u. N.Uccella, J.Chem.Soc D (Chem.Comm.) 1971, 156
- 83) J.Ciabattoni u. H.W.Anderson, Tetrahedron Lett. 1967, 3377
- 84) R.Gompper, A.Studeneer u. W.Elser, Tetrahedron Lett. 1968, 1019
- 85) A.Studeneer, Dissertation, Universität München 1968
- 86) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973
- 87) R.B.Woodward u. R.Hofmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 8, 781 (1969)
- 88) Ch.Heibl, Dissertation, Universität München 1977
- 89) E.R.H.Jones, G.H.Mansfield u. M.C.Whiting, J.Chem.Soc. 1956, 4073
- 90) W.C.Agosta, J.Am.Chem.Soc. 86, 2638 (1964)
- 91) A.Rieche u. P.Dietrich, Chem.Ber. 96, 3044 (1963)

- 92) W.J.Linn, O.W.Webster u. R.E.Benson, J.Am.Chem.Soc. 87, 3651 (1965)
- 93) M.Regitz, J.Hocker, W.Schössler, B.Weber u. A.Liedhegener, Liebigs Ann. Chem. 748, 1 (1971)
- 94) H.E.Winberg u. D.D.Coffman, J.Am.Chem.Soc. 87, 2776 (1965)
- 95) E.E.Schweizer, A.T.Wehtmann u. D.M.Nycz, J.Org.Chem. 38, 1583 (1973)
- 96) L.Horner u. K.Klüpfel, Liebigs Ann.Chem. 591, 69 (1955)
- 97) L.Horner u. H.Hofmann, Angew.Chem. 68, 473 (1956)
- 98) H.W.Roesky u. G.Sidiropoulos, Angew.Chem. 88, 759 (1976); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 15, 693 (1976)
- 99) A.W.Johnson, Ylid Chemistry in A.T.Blomquist, Organic Chemistry, Bd.7, Academic Press, New York-London 1966
- 100) H.D.Hartzler, J.Am.Chem.Soc. 93, 4961 (1971)
- 101) C.A.Henrick, E.Ritchie u. W.C.Taylor, Aust.J.Chem. 20, 2441 (1967)
- 102) Th.Förster, Z.Elektrochem.Angew.Phys.Chem. 45, 548 (1939); 47, 52 (1941)
- 103) K.Dimroth, Angew.Chem. 60, 70 (1948)
- 104) H.Kuhn, Z.Elektrochem.Angew.Phys.Chem. 53, 165 (1949)
- 105) A.Streitwieser Jr., Molecular Orbital Theory, S.202 ff, John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1961
- 106) S.Hünig, G.Bernhard, W.Liptay u. W.Brenninger, Liebigs Ann.Chem. 690, 9 (1965)
- 106a) Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition, The Chemical Rubber Co. 1970, S. D 117
- 107) V.J.Bauer, W.Fulmor, G.O.Morton u. S.R.Safir, J.Am.Chem.Soc. 90, 6845 (1968)
- 108) E.F.Ullman u. W.J.Fanshawe, J.Am.Chem.Soc. 83, 2379 (1961)
- 109) H.-W.Wanzlick u. E.Schikora, Angew.Chem. 72, 494 (1960)
- 110) D.M.Lemal, R.A.Lovald u. K.I.Kawano, J.Am.Chem.Soc. 86, 2518 (1964)
- 111) H.E.Winberg, J.E.Carnahan, D.D.Coffman u. M.Brown, J.Am.Chem.Soc. 87, 2055 (1965)
- 112) H.-W.Wanzlick u. H.-J.Kleiner, Angew.Chem. 75, 1204 (1963)

- 113) J.Metzger, H.Larivé, R.Dennilauler, R.Baralle u. C.Gaurat, Bull.Soc. Chim.Fr. 1964, 2857
- 114) J.-J.Vorsanger, Bull.Soc.Chim.Fr. 1964, 119
- 115) W.M.Jones u. M.E.Stowe, Tetrahedron Lett. 1964, 3459
- 116) S.D.McGregor u. W.M.Jones, J.Am.Chem.Soc. 90, 123 (1968)
- 117) Z.-I.Yoshida, Abstract of the 2nd International Symposium on the Chemistry of Nonbenzoid Aromatic Compounds, Lindau 1974, S.23
- 118) R.Weiß, Habilitationsschrift, Universität München 1976
- 119) C.Priesner, Dissertation, Universität München 1977
- 120) Z.-I.Yoshida, H.Konishi, S.-I.Sawada u. H.Ogoshi, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1977, 850
- 121) H.-W.Wanzlick, Angew.Chem. 74, 129 (1962)
- 122) J.B.Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972
- 123) J.Mason, J.Chem.Soc.A 1971, 1038
- 124) H.Günther, Chem. in unserer Zeit 8, 84 (1974)
- 125) W.Runge u. J.Firl, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 79, 907 (1975)
- 126) W.Runge u. J.Firl, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 79, 913 (1975)
- 127) J.K.Crandall u. S.A.Sojka, J.Am.Chem.Soc. 94, 5084 (1972)
- 128) R.Steur, J.P.C.M.van Dongen, M.J.A.de Bie, W.Drenth, J.W.de Haan u. L.J.M.van de Ven, Tetrahedron Lett. 1971, 3307
- 129) R.J.Pugmir u. D.M.Grant, J.Am.Chem.Soc. 90, 697 (1968)
- 130) D.H.O'Brien, A.J.Hart u. C.R.Russell, J.Am.Chem.Soc. 97, 4410 (1975)
- 131) E.Breitmaier u. W.Voelter, ¹³C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 132) R.Fuks u. H.G.Viehe, Bull.Soc.Chim.Belg. 86, 219 (1977)
- 133) R.Gompper u. W.Elser, Liebigs Ann.Chem. 725, 73 (1969)
- 134) B.M.Trost u. T.N.Salzmänn, J.Am.Chem.Soc. 95, 6840 (1973)
- 135) R.Gompper u. W.Töpfel, Chem.Ber. 95, 2861 (1962)
- 136) O.Mumm, H.Hinz u. J.Diederichsen, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 72, 2107 (1939)

- 137) R.Gompper u. R.Kunz, Chem.Ber. 99, 2900 (1966)
- 138) D.H.Williams u. I.Fleming, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, 2.Aufl., Thieme, Stuttgart 1971
- 139) H.Fischer in S.Patai, The Chemistry of Alkenes, S.1088, Interscience Publishers Inc., London 1964
- 140) A.Roedig, G.Zaby u. W.Scharf, Chem.Ber. 110, 1484 (1977)
- 141) J.P.C.M.van Dongen, M.J.A.de Bie u. R.Steur, Tetrahedron Lett. 1973, 1371
- 142) W.Buchner u. D.Scheuzow, Org.Magn.Reson., im Druck
- 143) W.Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.I/2, S.765, Thieme, Stuttgart 1959
- 144) A.Weissberger u. E.S.Proskauer in Organic Solvents, Bd.7 von Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers, New York 1955
- 145) P.L.Southwick u. L.L.Seivard, J.Am.Chem.Soc. 71, 2532 (1949)
- 146) L.Horner u. H.Oedinger, Chem.Ber. 91, 437 (1958)
- 147) H.Bredereck, F.Effenberger u. H.P.Beyerlin, Chem.Ber. 97, 3081 (1964)
- 148) K.Schönafinger, Dissertation, Universität München 1977, S.88
- 149) O.Isler, G.Gutmann, M.Montavon, R.Rüegg, G.Ryser u. P.Zeller, Helv. Chim.Acta 40, 1242 (1957)
- 150) H.-W.Wanzlick u. E.Schikora, Chem.Ber. 94, 2389 (1961)

LEBENS LAUF

- 8.12.49 Geboren in Lüneburg als zweiter Sohn des damaligen Bankinspektors Willi Wolf und dessen Ehefrau Annemarie, geb. Langer
- April 1956 Einschulung in die Hölderlin-Volksschule Hannover
- ab Oktober 1958 Besuch der Katholischen Kastellschule Lingen/Ems
- ab April 1960 Besuch des Gymnasium Georgianum in Lingen
- ab Juni 1965 Eintritt in das Alexander-von-Humboldt-Gymnasium Schweinfurt
- April 1969 Verlegung des Hauptwohnsitzes nach Ulm
- Juni 1969 Reifeprüfung am Alexander-von-Humboldt-Gymnasium Schweinfurt
- Oktober 1969 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
- Oktober 1971 Diplomchemiker-Vorprüfung
- Oktober 1973 mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
- seit Anfertigung der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.R.Gompper am Institut für Organische Chemie der Universität München
- November 1973
- seit 1.11.74 wissenschaftliche Hilfskraft
- seit 1.4.75 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
- seit 19.7.76 verheiratet mit Rosemarie Wolf, geb. Hambalgo

